



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

Н. В. ЛАКИЗА

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Н. В. Лакиза

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета в качестве учебного пособия
для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки
06.03.01 «Биология», 27.03.01 «Стандартизация и метрология»,
30.05.02 «Медицинская биофизика», 30.05.01 «Медицинская биохимия»,
28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»,
05.03.06 «Экология и природопользование»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73.1

Л19

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра физики и химии

Уральского государственного экономического университета

(заведующий кафедрой доктор химических наук,

профессор *Н. Ю. Стожко*);

Н. В. Баранова, кандидат химических наук,

заместитель главного технолога АО «НПО автоматики»

Лакиза, Н. В.

Л19 Основы химических методов анализа : учебное пособие /
Н. В. Лакиза ; Министерство науки и высшего образования Рос-
сийской Федерации, Уральский федеральный университет име-
ни первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург :
Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 184 с. : ил. – Библиогр.: с. 181. –
30 экз. – ISBN 978-5-7996-3212-0. – Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3212-0

В учебном пособии рассмотрены основные понятия аналитической хи-
мии, теоретические основы химических – титриметрического и гравиметри-
ческого – методов анализа, указаны области применения, их достоинства и не-
достатки. Изложены основные закономерности равновесий и протекания реак-
ций в водных растворах (кислотно-основных, окислительно-восстановительных,
комплексобразования и осаждения).

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по нехимичес-
ким специальностям.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73.1

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральными государственными стандартами по направлениям подготовки 05.03.06 «Экология и природопользование», 06.03.01 «Биология», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», 30.05.01 «Медицинская биохимия», 30.05.02 «Медицинская биофизика» и программами дисциплин «Методы аналитической химии», «Аналитическая химия» и «Основы анализа состава вещества», читаемых студентам департаментов биологии и фундаментальной медицины, наук о Земле и космосе, фундаментальной и прикладной физики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета.

Учебное пособие представляет курс аналитической химии в объеме, предусмотренном для ее освоения в вузе учебными планами. В пособии рассмотрены основы титриметрического (кислотно-основного, окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования) и гравиметрического методов анализа. Каждой главе, в которой рассматривается та или иная разновидность химического метода анализа, соответствует глава, содержащая теоретические основы соответствующего метода. Приведены примеры решения типовых заданий.

Список литературы включает в себя учебники, учебные пособия, справочники, которые были использованы при подготовке данного учебного пособия и могут быть рекомендованы для более глубокого освоения теоретического материала.

Автор искренне признателен ассистенту кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета А. Я. Голубу за ценные замечания, рекомендации и советы, оказавшие большую помощь в написании пособия.

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ПРЕДМЕТ И ЦЕЛИ

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой, занимающей видное место в ряду других химических дисциплин. Являясь частью химии, аналитическая химия способствовала открытию многих законов: закона сохранения массы веществ (1755, Михаил Васильевич Ломоносов), закона постоянства состава (1799–1809, Жозеф Луи Пруст), закона эквивалентов (1792–1794, Иеремия Бенъямин Рихтер), закона действующих масс (1864–1867, Като Максимилиан Гульдберг, Петер Вааге) и др. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта и других небесных тел установлен методами аналитической химии. Открытие целого ряда элементов Периодической системы (аргона, германия и др.) оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

В свою очередь, основные законы химии позволили теоретически обосновать и развить методы аналитической химии, которые широко используются при проведении научных исследований в области неорганической, органической, физической и коллоидной химии. С другой стороны, каждый метод аналитической химии базируется на достижениях всей химии и физики.

Аналитическая химия тесно связана и с другими науками. Эта связь чрезвычайно разнообразна.

Связь аналитической химии с математикой постоянная и все более укрепляющаяся.

Связь ее с физикой выражается во все большем развитии физических методов анализа, в основе которых лежат процессы, связанные со строением электронной оболочки и ядра атома.

Аналитическая химия тесно связана с техникой и приборостроением, так как совершенствование методов анализа направлено на все более широкое использование инструментальных методов.

Методами аналитической химии пользуются также биологические, медицинские, технические и другие науки. Так, в медицине большое значение имеет качественное и количественное определение отдельных элементов, которые входят в состав тканей живых организмов и обуславливают их нормальную физиологическую деятельность. Не менее важную роль играет аналитическая химия в геологии, геохимии, сельском хозяйстве, фармацевтической, лакокрасочной, нефтехимической и многих других отраслях промышленности.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д. В России и многих других странах организована специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнения воздуха, почв, речных и морских вод.

Большое научное и практическое значение имеет анализ космических объектов и небесных тел, вод Мирового океана и т. д.

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, ракетостроение, электроника и др. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

1.1. Основные термины и определения

Аналитическая химия – это наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы определения химического состава вещества и его структуры (строения).

В основе аналитической химии лежит химический анализ, предоставляющий возможность определить химический состав веществ. Под *химическим анализом* понимают совокупность

действий, позволяющих идентифицировать качественный и количественный состав анализируемого объекта.

В соответствии с двусторонним характером решаемых задач аналитическую химию разделяют на две основные части: качественный и количественный анализ. Это деление в какой-то степени условно и традиционно. Задача качественного анализа – обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Качественный анализ обычно предшествует количественному; цель последнего – установить количественные соотношения между компонентами, обнаруженными при качественном исследовании.

1.2. Методы аналитической химии (методы химического анализа)

Анализ веществ проводят различными методами, которые можно разделить на две группы: методы разделения и концентрирования и методы определения.

Методы разделения различных элементов или их соединений ставят своей задачей подготовку исследуемого объекта для анализа. Чем сложнее смесь, которую нужно анализировать, тем в большей степени нужна такая подготовка. Необходимость разделения вызвана тем, что в целом ряде случаев невозможно непосредственное определение элемента или соединения прямо из образца, поскольку методы определения являются недостаточно специфичными. Поэтому требуется предварительное отделение интересующего аналитика элемента или соединения от мешающих определению веществ в виде, пригодном для количественного определения. Однако нередко определение интересующего компонента производится прямо в пробе без предварительного разделения. Иногда необходимо не только разделение, но и концентрирование определяемого компонента, если он находится в исследуемом объекте в виде микропримесей. Эта цель достигается с помощью методов, которые применяют и для разделения, и для концентрирования.

Общим для подавляющего большинства методов разделения и концентрирования является распределение компонентов смеси между двумя фазами, которые затем механически отделяются друг от друга. Распределение между твердой и жидкой фазами происходит при разделении веществ методами осаждения, соосаждения, адсорбции, ионного обмена; между твердой и газообразной фазами – методами адсорбции и возгонки; между двумя жидкими фазами – методом экстракции; между жидкой и газообразной фазами – методом дистилляции.

Методы определения – это методы анализа, позволяющие непосредственно определить качественный и количественный состав образца. Данную группу методов принято разделять на химические, физико-химические, физические и биологические. Приведенная классификация достаточно условна, так как четкого разграничения между названными методами провести нельзя.

Химические или, как их еще называют, классические методы анализа базируются на химических реакциях. О качественном составе анализируемого вещества судят по свойствам продуктов реакции (образование или растворение осадков, образование окрашенных продуктов, выделение газов). В химических методах количественного анализа проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта (гравиметрический метод анализа), либо затраченный объем реагента (титриметрический метод анализа), что дает возможность судить о количестве определяемого вещества.

Физико-химические методы анализа стали применять позднее, когда была установлена и изучена связь между физическими свойствами веществ и их составом. Это позволило разработать группу методов, основанных на измерении физических свойств определяемого вещества после проведения химической реакции. Электрохимические методы – это одна из групп физико-химических методов анализа, основанная на измерении электрических параметров: силы тока, разности потенциалов и т. д. К ним относятся потенциометрические, полярографические, амперометрические, кулоно-

метрические, кондуктометрические методы анализа. Другая группа физико-химических методов анализа – оптические методы анализа – основана на способности веществ поглощать или пропускать электромагнитное излучение оптического диапазона (фотометрические, люминесцентные методы анализа).

Физические методы анализа – наиболее современные и быстро прогрессирующие методы. Характерная особенность физических методов анализа заключается в том, что в них непосредственно измеряют какие-либо физические параметры системы, связанные с количеством определяемого элемента, без предварительного проведения химической реакции. Физические методы анализа включают две главные группы методов: методы, основанные на взаимодействии излучения с веществом или на измерении излучения вещества (спектроскопические методы анализа); методы, основанные на измерении параметров электрических и магнитных свойств вещества (ядерно-физические, радиохимические методы анализа).

В физико-химических и физических методах анализа применяют приборы, регистрирующие физические свойства веществ или изменение этих свойств, поэтому их объединяют под общим названием «инструментальные методы анализа».

Биологические методы анализа основаны на том, что для жизнедеятельности живых существ необходима среда строго определенного химического состава. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.

В некоторых случаях методы разделения и определения настолько связаны между собой, что составляют неразрывное целое. Представителем таких методов является хроматография. В процессе хроматографирования смесь разделяется на компоненты, и их содержание определяется количественно. Такие методы анализа называют гибридными, подчеркивая тесную связь разделения и определения как характерную особенность.

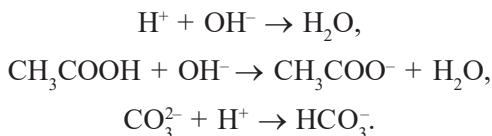
1.3. Основные типы реакций, используемые в аналитической химии

Основа классических и физико-химических методов анализа – применение химических реакций для определения вещества.

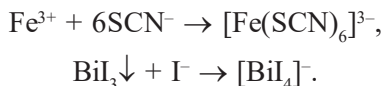
С точки зрения химика-аналитика целесообразно выделить следующие типы химических реакций:

- 1) кислотно-основные реакции;
- 2) окислительно-восстановительные реакции;
- 3) реакции комплексообразования;
- 4) реакции осаждения.

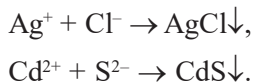
Реакции кислотно-основного взаимодействия связаны с процессом передачи протона:



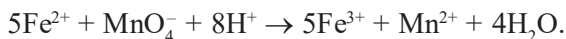
Реакции комплексообразования связаны с образованием координационных соединений:



Реакции осаждения основаны на образовании малорастворимых соединений:



Реакции окисления – восстановления основаны на процессе переноса электронов от восстановителя к окислителю:



1.4. Основные характеристики методов аналитической химии

Точность метода. Одной из важнейших характеристик метода анализа является его точность. Увеличение точности анализа – одна из основных задач химического анализа.

Требования к точности анализа обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Достаточно точны гравиметрический и титриметрический методы, погрешность которых обычно составляет соответственно 0.05–0.2 и 0.1–0.5 %. Из современных методов наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с погрешностью 0.001–0.01 %.

Точность анализа – это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и прецизионность.

Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины (рис. 1.1).

Прецизионность характеризует степень близости друг к другу единичных результатов, рассеяние единичных результатов относительно среднего (см. рис. 1.1).

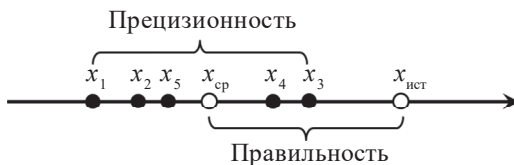


Рис. 1.1. Прецизионность и правильность химического анализа

Прецизионность делят на воспроизводимость и сходимость (повторяемость). При этом под *сходимостью* понимают рассеяние результатов параллельных определений, а под *воспроизводимостью* – рассеяние результатов, полученных различными методами, в разных лабораториях, в разное время и т. п.

Когда говорят о высокой точности, предполагают, что результаты правильные и разброс данных анализа незначителен.

Содержание той или иной составной части анализируемого вещества определяют не одним измерением, а в результате ряда операций и измерений. Как бы тщательно ни выполнялось определение, результат его всегда несколько отличается от действительного содержания определяемого компонента в объекте исследования, т. е. содержит некоторую ошибку, поэтому результат не может быть абсолютно точным.

Отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины называют *погрешностью измерения*.

Погрешности могут быть классифицированы по нескольким признакам. По способу вычисления погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность анализа Δx равна разности среднего измерения величины x и истинного значения этой величины $x_{\text{ист}}$:

$$\Delta x = |x_{\text{ср}} - x_{\text{ист}}|.$$

Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины называют *относительной погрешностью* измерения:

$$\delta = \frac{\Delta x}{x_{\text{ист}}} \cdot 100 \% = \frac{|x_{\text{ср}} - x_{\text{ист}}|}{x_{\text{ист}}} \cdot 100 \%.$$

Обычно относительную погрешность выражают в процентах, хотя могут быть использованы и доли единиц.

Относительной погрешностью пользуются чаще, чем абсолютной, так как она лучше характеризует точность определения.

Погрешность измерения зависит от многих факторов: от класса точности применяемых приборов, методики измерения, индивидуальных особенностей наблюдателя и др.

Высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов – как систематических, так и случайных.

Чувствительность метода. Чувствительность метода, или методики, определяется минимальным количеством вещества, которое можно обнаружить или определить данным методом, по данной методике.

Химик выбирает тот или иной метод анализа, сопоставляя чувствительность различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце. Например, для определения натрия в силикатных породах используют гравиметрический метод, позволяющий определять миллиграммовые и более высокие количества натрия; для определения микрограммовых количеств того же элемента в растениях и биологических образцах животного происхождения – метод пламенной фотометрии; для определения натрия в воде особой чистоты (нано- и пикограммовые количества) – метод лазерной спектроскопии.

Избирательность (селективность). Избирательный метод – это метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов.

В химической литературе наряду с термином «избирательность» используют термин «селективность». Если методики или используемые реакции позволяют обнаруживать или определять только один компонент, то их называют *специфичными*.

Экспрессность – скорость выполнения анализа – еще одно из предъявляемых к анализу требований. Быстрое выполнение анализа снижает его себестоимость. Задачи анализа иногда диктуют необходимость выбора экспрессного метода. Например, при проведении хирургических операций иногда возникает потребность в течение нескольких минут определить в крови или тканях больного концентрацию биологически активного соединения (мочевины, глюкозы, лекарственного препарата и т. п.).

Следует отметить, что в большинстве методов измерение сигнала, связанного с содержанием, как правило, быстрая стадия. При проведении химического анализа основное время затрачивается на подготовку пробы. Поэтому при прочих равных условиях для уменьшения времени анализа следует выбирать наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки, методики.

Стоимость анализа (экономичность). При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет стоимость химического анализа,

куда входит стоимость используемой аппаратуры. Наиболее дешевые методы: титриметрический, гравиметрический, потенциометрический. Аппаратура большей стоимостью используется, например, в вольтамперометрии, спектрофотометрии, люминесценции, атомной абсорбции.

Оценивая стоимость анализа, учитывают также стоимость и доступность реактивов; рабочее время аналитика; массу анализируемой пробы, особенно в тех случаях, когда дорогостоящим является сам материал анализируемого объекта (сплавы и слитки платиновых металлов, золота и т. п.). При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее дешевые метод и методику проведения анализа.

Автоматизация анализа. Метод, допускающий автоматизацию анализа, позволяет облегчить труд аналитика при проведении массовых однородных анализов, снизить погрешности отдельных операций, увеличить скорость проведения анализа, снизить его стоимость, проводить анализ на расстоянии и т. д.

Недеструктивный анализ. Помимо приведенных выше факторов, которые принимают во внимание при выборе метода и методики, задачи анализа могут предъявить к методу и другие специфические требования. Например, проведение анализа без разрушения образца (*недеструктивный анализ*) необходимо при анализе произведений искусства, археологических объектов, предметов судебной экспертизы и т. п. В этом случае анализ часто проводят с применением рентгено-флуоресцентного и ядерно-физических методов.

Локальный анализ. Проведение локального анализа требуется при химическом анализе вкраплений, микрофаз металлических слитков, геологических и археологических образцов; при послойном анализе пленок; выяснении состава пятен, штрихов в рукописях, в объектах судебной экспертизы и т. д.

Дистанционный анализ. Одна из важнейших задач современной аналитической химии – проведение химического анализа на расстоянии (*дистанционный анализ*). Такая проблема возникает при анализе космических объектов, исследовании дна Мирового океана, при анализе радиоактивных или других вредных для здоровья человека веществ.

1.5. Схема химического анализа

Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта:

- 1) постановка задачи, выбор метода и схемы анализа;
- 2) отбор и усреднение пробы, взятие навески.

Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы. Проба должна удовлетворять ряду требований.

Во-первых, она должна быть представительной по отношению к объекту анализа, т. е. состав пробы и всей партии объекта анализа должны быть идентичными. На предприятия обычно поступают для переработки большие партии сырья или другого материала, например, несколько вагонов или даже целый железнодорожный состав. Чаще всего этот материал бывает неоднородным, т. е. в нем попадаются куски разных размеров, причем содержание отдельных элементов в них может быть разным. Необходимо так отобрать пробу, чтобы она по своему составу соответствовала составу всей партии материала. Кроме того, пробу следует отбирать в нужное время и в нужном месте. Время отбора пробы может определяться временем года или суток, а при отборе биологических проб существенно зависеть от биоритмов исследуемого пациента. Место отбора пробы может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений (здесь важно, какие части растений анализировать – листья, корни, цветы и т. д.).

Во-вторых, проба не должна содержать никаких загрязнений – ни из устройства пробоотбора, ни из материалов контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива.

В-третьих, вплоть до выполнения анализа проба должна быть устойчивой. Для этого ее иногда приходится специально консервировать. Из нее не должны выделяться никакие вещества, и никакие вещества не должны проникать внутрь пробы. Следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или биохимических (с участием бактерий) реакций. Ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать.

В-четвертых, проба должна быть представлена в количестве, достаточном для анализа. При исследовании вод или минерально-го сырья отбор проб достаточного количества не представляет проблем. Однако совершенно иначе обстоит дело, например, при анализе крови у младенца или анализе изделия микроэлектроники;

3) подготовка пробы к анализу (пробоподготовка).

Этот этап процесса анализа состоит в подготовке пробы к измерению. При подготовке пробы к анализу можно выделить три основные стадии: 1) высушивание; 2) разложение (вскрытие) пробы (чаще с переводением пробы в раствор); 3) устранение влияющих мешающих компонентов;

4) количественное измерение аналитического сигнала.

При количественном измерении определяют интенсивность аналитического сигнала, т. е. числовое значение свойства, связанного с количеством или содержанием анализируемого компонента. В гравиметрическом анализе интенсивностью аналитического сигнала является масса высушенного или прокаленного осадка, в титриметрическом – объем раствора реагента, израсходованного на реакцию, в фотометрическом – интенсивность окраски раствора (оптическая плотность) и т. д. По результатам количественного измерения с помощью уравнения связи рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе;

5) обработка результатов измерений.

Кроме расчета собственно результата анализа, необходимо рассчитать и привести погрешность измерения полученной величины, так как любой результат измерения имеет действительную ценность лишь при условии, что известна его погрешность.

Все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно проведены отбор или подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор пробы лимитирует надежность и в целом качество получаемых результатов, а также трудоемкость и длительность аналитического цикла.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

2.1. Химическое равновесие в идеальных системах

В основе многих методов качественного обнаружения и количественного определения лежат химические реакции, значительная часть которых протекает не до конца, по мере накопления продуктов реакции создаются условия для протекания реакции в противоположном направлении.

Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называются *обратимыми*.

В общем виде уравнение химической реакции можно представить схемой



Реакция, идущая слева направо, называется прямой, а справа налево – обратной.

Количественные соотношения между веществами, участвующими в обратимой химической реакции, после достижения состояния равновесия устанавливает фундаментальный закон химии – *закон действия масс*, открытый в 1864 г. норвежскими учеными Като Максимилианом Гульдбергом и Петером Вааге. В аналитической химии закон действия масс является теоретической основой многих методов анализа.

Закон действия масс гласит: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в их стехиометрические коэффициенты.

Рассмотрим обратимую реакцию (2.1). При смешении веществ А и В происходит взаимодействие, к которому можно применить закон действия масс:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots, \quad (2.1)$$

где C – молярная концентрация вещества, моль/дм³.

Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости реакции*. Она зависит от температуры и химической природы веществ и не зависит от их концентрации.

В результате реакции в системе образуются некоторые количества продуктов D и E и, следовательно, начнет протекать обратная реакция, к которой также можно применить закон действия масс:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot C_D^d \cdot C_E^e \cdot \dots \quad (2.2)$$

В обратимых реакциях в начале процесса скорость прямой реакции максимальна. Из-за уменьшения концентрации реагирующих веществ А и В скорость прямой реакции $v_{\text{пр}}$ со временем падает. В то же время скорость обратной реакции $v_{\text{обр}}$ возрастает, так как концентрации продуктов С и D постепенно увеличиваются. В некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакций станут одинаковыми:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}. \quad (2.3)$$

Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*. Концентрации реагентов и продуктов, отвечающих состоянию равновесия, называются *равновесными*.

Начиная с этого момента, система внешне не меняется, поскольку концентрации реагентов и продуктов реакции остаются неизменными. Следовательно, кинетически химическое равновесие может быть определено как состояние динамического равновесия реакций в системе, при котором каждый компонент образует точно с такой же скоростью, с которой расходуется.

Из уравнений (2.1)–(2.3) следует, что при наступлении химического равновесия справедливо равенство

$$k_{\text{пр}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots = k_{\text{обр}} \cdot [D]^d \cdot [E]^e \cdot \dots, \quad (2.4)$$

где $[A]$, $[B]$, $[D]$, $[E]$ – равновесные концентрации веществ, моль/дм³.

Откуда

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[\text{D}]^d \cdot [\text{E}]^e \cdot \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot \dots} \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) представляет собой математическую формулировку *следствия из закона действия масс*: для обратимой химической реакции в состоянии химического равновесия отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе. Эту величину обозначают символом $K_{\text{равн}}$ и называют *концентрационной константой равновесия*.

В такой формулировке следствие закона действия масс справедливо только для идеальных систем.

Константы равновесия отдельных типов химических реакций имеют разный смысл и название.

В кислотно-основных реакциях константа равновесия представлена константами кислотной ионизации k_a , например,

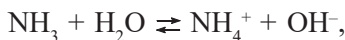


$$k_a = K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

(равновесная концентрация конденсированных фаз – твердых или жидких – равна единице. Таким образом,

$$k_a = K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]})$$

или основной ионизации k_b , например,



$$k_b = K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

Значения констант табулированы, например, в справочнике Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», в таблице «Константы ионизации важнейших кислот и оснований».

В реакциях комплексообразования константа равновесия может быть представлена константой устойчивости (константа образования) комплексного соединения или иона β , например,

$$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+,$$

$$\beta_2 = K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{k_{\text{нест}}}$$

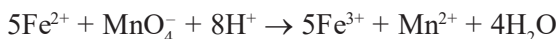
или константой нестойкости комплексного соединения (иона) $k_{\text{нест}}$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3,$$

$$k_{\text{нест}} = K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Значения констант устойчивости комплексных соединений (ионов) также приведены в справочнике Ю. Ю. Лурье, в таблице «Константы устойчивости комплексных ионов».

Константа окислительно-восстановительной реакции, например,



в соответствии со следствием из закона действия масс имеет выражение

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}.$$

Равновесие малорастворимого соединения с его насыщенным раствором, т. е. в системе «раствор – осадок», также количественно можно охарактеризовать константой равновесия в соответствии со следствием из закона действия масс, например,

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-},$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CrO}_4]}.$$

Константа равновесия не зависит от абсолютного количества твердой фазы и является величиной постоянной. Поэтому можно записать

$$K_{\text{равн}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = \text{ПР.}$$

Константу равновесия между малорастворимым соединением и его ионами в растворе называют произведением растворимости, значения которого также приведены в справочнике Ю. Ю. Лурье в таблице «Произведения растворимости важнейших малорастворимых соединений».

Химическое равновесие при неизменных условиях (P , T , C) может сохраняться долго. При изменении хотя бы одного из этих параметров равновесие нарушается, и через некоторое время устанавливается новое равновесие, соответствующее уже новым условиям.

Смещение химического равновесия, т. е. переход от одного равновесного состояния к другому, отвечающему измененным условиям, подчиняется правилу, которое называется *принципом Ле-Шателье* (1884, Анри Луи Ле-Шателье): при изменении внешних условий химическое равновесие смещается в сторону той реакции, которая противодействует этому изменению.

Законы наступления, сохранения и смещения равновесия справедливы не только для химических и физико-химических процессов, но и имеют аналоги в живой природе. Так, аналогично принципу Ле-Шателье в природе существует *принцип адаптивных перестроек*: любая живая система при воздействии на нее перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.

Соблюдение этого принципа позволяет поддерживать гомеостаз в живых системах за счет протекания скоординированных биохимических реакций, приводящих к наступлению динамического равновесия в клетках, тканях и организме в целом.

2.2. Химическое равновесие в реальных системах

Математический аппарат для описания равновесия в идеальных системах, в том числе идеальных растворах, достаточно прост, универсален и хорошо разработан. Реальные системы, с которыми имеют дело химики-аналитики, как правило, сильно отличаются по своим термодинамическим свойствам от идеальных. Однако существует возможность модификации этого математического аппарата для описания поведения реальных химических систем.

Факторы, влияющие на равновесие в реальных системах, можно свести к двум основным группам – электростатическим и химическим взаимодействиям.

Граница между ними в известной мере условна: например, сольватационные эффекты, обусловленные взаимодействием растворенных частиц с молекулами растворителя, обычно имеют частично электростатическую, частично химическую природу. В обоих случаях наблюдается сдвиг равновесия изучаемой реакции.

Влияние электростатических взаимодействий сказывается, как правило, намного слабее, чем химических.

Учет электростатических взаимодействий

К электростатическим взаимодействиям относятся (в порядке убывания энергий взаимодействия):

- кулоновские взаимодействия между ионами;
- ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия с участием полярных молекул;
- ван-дер-ваальсовы взаимодействия между любыми частицами, присутствующими в растворе.

Электростатические взаимодействия приводят к отклонениям свойств растворов от идеальных. Равновесия в таких растворах в общем случае не описываются выражением закона действия масс, справедливым для идеальных систем.

Отклонения свойств растворов неэлектролитов от идеальности становятся заметными лишь при высоких концентрациях, поскольку для нейтральных молекул силы электростатического

взаимодействия относительно невелики и проявляются лишь на малых расстояниях. Напротив, взаимодействия между ионами весьма сильны и проявляются на больших расстояниях. Поэтому для растворов электролитов отклонения от идеальности выражены значительно сильнее и проявляются даже в достаточно разбавленных растворах.

Учесть влияние электростатических факторов можно с помощью приема, называемого *методом активностей*. Сущность этого метода состоит в том, что вместо равновесных концентраций реагирующих частиц используют величины, называемые активностями (a).

Под *активностью* иона понимают ту эффективную, условную концентрацию иона, в соответствии с которой он действует в химических реакциях.

Отношение активности частицы к ее равновесной концентрации

$$f_i = \frac{a_i}{[i]} \quad (2.6)$$

называется *коэффициентом активности*.

Коэффициент активности – безразмерная величина, причем из уравнения (2.6) ясно, что активность имеет размерность концентрации. Зная коэффициенты активности, можно оценить активность иона в растворе.

Величина коэффициента активности иона зависит от его заряда и ионной силы, создаваемой всеми ионами в растворе. В 1923 г. Петер Йозеф Вильгельм Дебай и Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель предложили уравнения (названные предельными уравнениями Дебая – Хюккеля), связывающие коэффициент активности i -го иона с его зарядом (z_i) и ионной силой раствора (μ), рассчитываемой по формуле:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2, \quad (2.7)$$

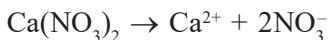
где C_i и z_i – молярная концентрация и заряд i -го иона соответственно. Ионная сила учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе и имеет размерность концентрации.

Величины коэффициентов активности индивидуальных ионов при различных значениях ионной силы и средние коэффициенты активности для растворов электролитов разной концентрации, рассчитанные по формулам Дебая – Хюккеля, приводятся в справочниках.

Коэффициенты активности ионов в растворах электролитов служат мерой электростатических взаимодействий в системе и характеризуют степень отклонения системы от идеальной. Для идеальных растворов электростатические взаимодействия пренебрежимо малы, т. е. частицы реагентов практически не взаимодействуют друг с другом, активности равны равновесным концентрациям $a_i = [i]$ и $f_i = 1$. Насколько система отклоняется от идеальной, настолько коэффициент активности отличается от единицы.

Пример 2.1. Рассчитайте ионную силу 0.01 моль/дм³ раствора нитрата кальция и определите коэффициенты активности ионов, присутствующих в растворе.

Решение. Из уравнения электролитической диссоциации нитрата кальция



следует, что в водном растворе присутствуют ионы Ca^{2+} и NO_3^- , причем концентрация ионов кальция равна концентрации нитрата кальция, а нитрат-ионов – в 2 раза больше концентрации этой соли.

Рассчитываем ионную силу раствора по уравнению (2.7):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \left(C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} (0.01 \cdot 2^2 + 0.02 \cdot (-1)^2) = 0.03 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Коэффициенты активности ионов определяем из справочника Ю. Ю. Лурье, таблицы «Коэффициенты активности различных ионов»: $f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.57$, $f_{\text{NO}_3^-} = 0.85$ (при $\mu = 0.025$ моль/дм³).

Пример 2.2. Рассчитайте ионную силу 0.1 моль/дм³ раствора хлорида бария в присутствии 0.2 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты и активность ионов водорода.

Р е ш е н и е. В водном растворе присутствуют два сильных электролита – BaCl_2 и HCl , диссоциирующих по уравнениям:



Ионная сила такого раствора будет создаваться ионами бария и водорода, а также хлорид-ионами. Рассчитываем ионную силу раствора по формуле (2.7):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2}_{\text{BaCl}_2} + \underbrace{C_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2}_{\text{HCl}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \cdot 2^2 + 0.2 \cdot (-1)^2 + 0.2 \cdot 1^2 + 0.2 \cdot (-1)^2) = 0.5 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Коэффициент активности ионов H^+ определяем из справочника Ю. Ю. Лурье, таблицы «Коэффициенты активности различных ионов при высоких значениях ионной силы раствора»: $f_{\text{H}^+} = 0.84$.

Активность иона водорода рассчитываем по формуле (2.6):

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 0.84 \cdot 0.2 = 0.168 \text{ моль/дм}^3.$$

Учет химических взаимодействий

В сложных химических системах, в которых одни и те же частицы могут одновременно участвовать в нескольких равновесиях, выделяют какое-либо одно равновесие, считая его главным, а остальные равновесия – побочными, и рассматривают суммарное влияние побочных равновесий на главное. Это позволяет достаточно просто описывать весьма сложные химические системы, в том числе такие, в которых детальный учет каждого отдельного равновесия затруднителен или вообще невозможен. Другое достоинство такого подхода – возможность описания с единых позиций как химических, так и электростатических эффектов.

Характеристикой глубины протекания конкурирующих реакций служит величина, называемая *мольной долей*. Эта величина представляет собой отношение равновесной концентрации i -й час-

тицы, участвующей в основной реакции, к общей концентрации i -содержащего компонента в системе:

$$\alpha_i = \frac{[i]}{C_i}. \quad (2.8)$$

Конкретное выражение α зависит от типа конкурирующей реакции. Величина мольной доли может изменяться в пределах от 0 до 1. Очевидно, что при отсутствии конкурирующих реакций $C_i = [i]$ и $\alpha_i = 1$.

Таким образом, мольная доля служит мерой степени химических взаимодействий в системе подобно тому, как коэффициент активности – мерой степени электростатических взаимодействий.

Равновесные и общие концентрации химических форм вещества связывает уравнение, используемое для описания сложных равновесий и называемое *уравнением материального баланса*. Это уравнение связывает между собой концентрации частиц, а не их активности.

Суть условия материального баланса состоит в том, что при протекании реакции в растворе устанавливается равновесие между всеми химическими формами вещества, и сумма концентраций всех равновесных форм равна общей концентрации этого вещества.

Пример 2.3. Запишите уравнение материального баланса для ионов никеля (II) в присутствии аммиака.

Решение. В результате химического взаимодействия ионов никеля (II) с молекулами NH_3 в растворе присутствуют ионы Ni^{2+} , NiNH_3^{2+} , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и молекулы NH_3 . Общая концентрация соли никеля постоянна и равна сумме равновесных концентраций всех частиц (ионов), содержащих атомы Ni. Тогда уравнение материального баланса можно записать так:

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiNH}_3^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \\ + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}].$$

Применительно к рассматриваемому примеру выражение для мольной доли ионов никеля в растворе можно записать в следующем виде:

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiNH}_3^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + \dots + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}.$$

Пример 2.4. Запишите уравнение материального баланса для аммиака в присутствии соли никеля (II).

Р е ш е н и е. В результате химического взаимодействия молекул аммиака с ионами никеля (II) в растворе существуют следующие частицы, содержащие аммиак: NH_3 , NiNH_3^{2+} , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Общая концентрация всех частиц, содержащих NH_3 , постоянна. Следует отметить, что в общем случае при записи уравнений материального баланса необходимо учитывать соотношения стехиометрии. Так, для рассматриваемого раствора уравнение материального баланса для аммиака имеет следующий вид:

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NiNH}_3^{2+}] + 2 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 5 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + 6 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}].$$

При вычислении мольной доли частицы, находящейся в определенной химической форме, необходимо также учитывать соотношения стехиометрии.

3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кисотно-основные реакции играют важную роль в различных областях химии. Направление и глубина протекания многих реакций, используемых в аналитической химии, зависят от величины pH.

Существует много различных теорий о природе и сущности кислот и оснований. Наиболее важными из них были следующие теории: кислородная (1778, Антуан Лоран Лавуазье), водородная (1814, Гемфри Дэви), дуалистическая (1819, Йёнс Якоб Берцелиус). На смену им пришли теория электролитической диссоциации (1887, Сванте Август Аррениус), теория сольвосистем (1896, Гамильтон Кэди), теория сопряженных кислот и оснований (1923, Йоханнес Николаус Бренстед, Томас Мартин Лоури), донорно-акцепторная теория (1924, Гилберт Ньютон Льюис).

Каждая из них имеет достоинства и недостатки и удовлетворительно описывает определенный круг явлений. Несовершенство указанных теорий стало совершенно очевидным в результате работ советского ученого Михаила Ильича Усановича (1970).

Наибольшее распространение среди химиков-неоргаников получили теория Аррениуса и теория Бренстеда – Лоури, а среди химиков-органиков – воззрения Льюиса. Круг явлений, с которыми сталкивается аналитическая химия, наиболее удовлетворительно описывается с позиций протолитической теории Й. Н. Бренстеда и Т. М. Лоури. Эта теория удачно объясняет практически все процессы в растворах, особенно в неводных.

3.1. Протолитическая теория (теория Бренстеда – Лоури)

В 1923 г. Й. Н. Бренстед и Т. М. Лоури независимо друг от друга выдвинули основные положения теории, известной как *протолитическая теория*, которая в значительной степени развила

и расширила представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда – Лоури определяет кислоты и основания согласно их поведению по отношению к одному и тому же партнеру – протону H^+ , что позволяет объединить эти две группы веществ под общим названием *протолиты*, а их взаимодействие назвать *протолитическим равновесием*.

Согласно данной теории *кислоты* – это любые вещества или частицы, способные отдавать протоны (т. е. быть донором протона)



Кислота HA и образующееся при отдаче протона основание A^- составляют *сопряженную кислотно-основную пару*.

Основания – это вещества или частицы, способные присоединять протоны (т. е. быть акцептором протона):



Основание B и образующаяся при присоединении протона кислота BH^+ также являются сопряженной кислотно-основной парой.

Есть вещества, способные быть и донором, и акцептором протона, их называют *амфолитами*.

Согласно представлению Бренстеда отщепление протона от кислоты происходит не самопроизвольно, а в присутствии основания, т. е. кислотные и основные свойства веществ проявляются исключительно при их взаимодействии, которое по теории Бренстеда – Лоури сводится к процессу, объединяющему полуреакции (3.I) и (3.II):



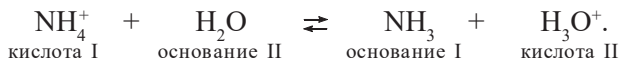
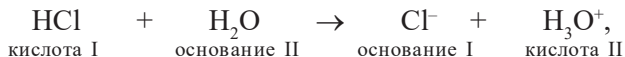
Как видно из уравнения (3.III), при взаимодействии кислоты и основания образуются новые кислота и основание. Для проявления кислотных свойств кислотой HA необходимо присутствие основания B более сильного, чем образующееся основание A^- , которое в состоянии оторвать протон от образующейся кислоты BH^+ .

Главная особенность теории Бренстеда и Лоури – учет роли растворителя в кислотно-основном равновесии. Растворитель может быть одним из компонентов кислотно-основной реакции.

Поведение кислот в воде можно представить следующим образом:



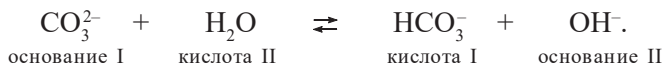
Например,



Поведение оснований в воде можно представить следующим образом:



Например,



Уравнения (3.IV) и (3.V) лишь упрощенно отражают процесс в растворе. Он осложняется образованием ионных пар. Для соединений ионного характера (щелочей, солей), а также в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, например в воде, стадию образования ионной пары можно опустить. В этом случае процессы, протекающие в растворе, будут соответствовать равновесиям (3.IV) и (3.V).

Теория Бренстеда – Лоури не только обосновала роль растворителя в процессах растворения, но и дала их классификацию.

Все растворители можно классифицировать на основании их способности к взаимодействию с протонами. По этому признаку растворители делятся на апротонные (непротолитические) и протонные (протолитические).

Апротонные (инертные) растворители – это растворители, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами, т. е.

они не способны к отщеплению протонов или к их присоединению. Растворенные в апротонных растворителях кислоты и основания также не способны к диссоциации. Например, апротонными растворителями являются углеводороды и их галогенпроизводные: бензол, гексан, хлороформ, тетрахлорметан, хлорбензол и др.

Молекулы *протолитических растворителей* могут присоединять или отдавать протоны. В зависимости от способности к отдаче или присоединению данным растворителем протона или же в соизмеримости обоих свойств растворители, активно участвующие в протолитическом равновесии, делят на протогенные, протофильные и амфипротные.

Протогенные (кислые) растворители обладают явно выраженными кислотными свойствами. Молекулы таких растворителей склонны к реакциям взаимодействия с основаниями и оказывают весьма существенное влияние на их силу. К протогенным растворителям, например, относятся безводные H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCOOH , CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH , CCl_3COOH и др.

Протофильные (основные) растворители обладают ярко выраженными основными свойствами, т. е. способны присоединять протон. Поведение основных растворителей по отношению к растворенным в них кислотам и основаниям аналогично поведению протогенных растворителей, но противоположно по направлению. К протофильным растворителям относятся NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , амины и др.

Амфипротные (амфотерные) растворители обладают как кислотными, так и основными свойствами. В амфипротных растворителях, которые в приблизительно одинаковой степени являются акцепторами и донорами протонов, диссоциируют и кислоты, и основания. К амфипротным растворителям относятся вода, низкомолекулярные спирты.

Итак, протолитическая теория существенно расширила круг веществ, которые можно рассматривать как кислоты или основания, обосновала роль растворителя в процессах растворения и объяснила многие явления, происходящие в неводных растворителях.

3.2. Протолитическое равновесие в чистой воде

Вода – одно из наиболее распространенных и важных веществ. Поверхность Земли, занятая водой, в 2.5 раза больше поверхности суши. Организм человека на 60 % состоит из воды, из них 42 % приходится на внутриклеточную жидкость, а остальная часть – на внеклеточную (межклеточную) жидкость. Вода – это не только среда, но также активный участник процессов жизнедеятельности. Если организм человека теряет 20 % воды, то в клетках происходят необратимые изменения и человек погибает.

Большая роль воды в живой природе связана с рядом уникальных ее свойств, благодаря которым вода является средой, растворителем и метаболитом живых организмов.

Многие из аномальных свойств воды связаны с ее строением. Молекула воды имеет угловую форму: атомы водорода по отношению к кислороду образуют угол 104.5° ($104^\circ 30'$). Поэтому молекула воды – диполь: та часть молекулы, где находится водород, заряжена положительно, а часть, где находится кислород, – отрицательно. Благодаря полярности молекул воды, электролиты в ней диссоциируют на ионы. В жидкой воде наряду с обычными молекулами H_2O содержатся ассоциированные молекулы, т. е. соединенные в более сложные агрегаты $(\text{H}_2\text{O})_x$, благодаря образованию водородных связей. Наличием водородных связей между молекулами воды объясняются аномалии ее физических свойств: максимальная плотность при 4°C , высокая температура кипения (в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$), аномально высокая теплоемкость ($4.18 \text{ кДж}/(\text{г} \cdot \text{K})$).

Высокая теплоемкость жидкой воды очень важна для природы: вода сохраняет полученную теплоту, сглаживает суточные и сезонные колебания температуры атмосферы. Благодаря высокой теплоемкости, перенос теплоты водами рек и океанических течений чрезвычайно велик, что выравнивает климат теплых и холодных областей Земли. Воды океанов, морей, озер и рек служат тепловым аккумулятором. Вследствие высокой теплоемкости

и большой теплоты испарения (2258 кДж/кг, или 40.6 кДж/моль) вода обеспечивает термостатирование живых организмов.

Вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 81$), которая способствует растворению солей, кислот, оснований и их диссоциации на ионы. Ионное состояние веществ в водной среде обуславливает высокие скорости протекания биохимических реакций, быструю миграцию ионов через биологические мембраны и практически мгновенную передачу нервных импульсов.

Вода – уникальный растворитель. Это обусловлено не только ее высокой диэлектрической проницаемостью, но и способностью проявлять как протонодонорные, так и протоноакцепторные свойства. Вода, как было отмечено выше, относится к амфипротным растворителям.

Важнейшая особенность амфипротных растворителей – способность передачи протона от одной молекулы растворителя к другой:



Такой процесс, в котором одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая – основания, называют *автопротолизом*.

Характеристикой равновесия автопротолиза воды служит константа автопротолиза (или ионное произведение воды):

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (3.1)$$

Ионное произведение воды – величина постоянная при данной температуре. При 25 °С числовое значение k_w равно $1.0 \cdot 10^{-14}$.

Из уравнения (3.1) следует, что равновесные концентрации ионов H_3O^+ и OH^- в водном растворе взаимно связаны, т. е. не могут меняться независимо друг от друга. Всякому данному значению $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в водном растворе соответствует определенное значение $[\text{OH}^-]$, которое может быть вычислено по уравнению (3.1). В любом водном растворе ни концентрация ионов гидроксония, ни концентрация гидроксид-ионов не может быть равна нулю.

Пример 3.1. Рассчитайте равновесную концентрацию гидроксид-ионов в водном растворе, если $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Р е ш е н и е. Равновесная концентрация гидроксид-ионов связана с равновесной концентрацией ионов гидроксония соотношением (3.1). Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

3.3. Шкала кислотности

Характер водной среды (кислотность и щелочность раствора) можно выразить через концентрацию преобладающих ионов – H_3O^+ или OH^- . На практике пользуются первым способом.

Нейтральный раствор характеризуется равенством концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, кислая среда характеризуется соотношением $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, а в щелочной среде – $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию ионов гидроксония принято выражать через водородный показатель, обозначаемый символом рН. Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Сёренсеном (Сёрен Петер Лауриц Сёренсен) в 1909 г.: буква р – начальная буква датского слова *potenz* – математическая степень, буква Н – символ химического элемента водорода.

Водородным показателем рН называется количественная характеристика кислотности среды, равная десятичному логарифму концентрации ионов гидроксония в растворе, взятому с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+], \quad (3.2)$$

где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ – молярная концентрация ионов гидроксония, моль/дм³.

Водородный показатель рН – безразмерная величина.

Логарифмируя уравнение (3.1), получаем

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$$

или

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (3.3)$$

В разбавленных водных растворах различных веществ при 25 °С величина рН изменяется от 0 до 14. В нейтральной среде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Принимая во внимание (3.1),

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_w^{1/2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

и водородный показатель равен

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.00.$$

В кислой среде $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, следовательно, $\text{pH} < 7.00$, и чем больше кислотность среды, тем меньше значение рН. В щелочной среде $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, следовательно, $\text{pH} > 7.00$, и чем больше основность среды, тем больше значение рН. Наглядно зависимость между величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой, представленной на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Шкала рН

Следует отметить, что значение рН в точке нейтральности зависит от природы растворителя. Например, значение рН этанола в точке нейтральности определяется его константой автопротолиза:



равной $1.0 \cdot 10^{-19}$. Отсюда значение рН, соответствующее нейтральной среде для данного растворителя, равно

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{k_{w, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \sqrt{1.0 \cdot 10^{-19}} = 9.50.$$

Значение рН нейтрального раствора меняется с изменением температуры. Для водных растворов при повышении температуры константа автопротолиза воды увеличивается, а значение рН уменьшается (табл. 3.1).

Т а б л и ц а 3.1

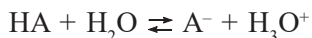
**Изменение значения k_w и рН нейтральных водных растворов
в зависимости от температуры**

Температура, °С	k_w	Значение рН в точке нейтральности
0	$1.1 \cdot 10^{-15}$	7.47
25	$1 \cdot 10^{-14}$	7.00
50	$5.5 \cdot 10^{-14}$	6.62
100	$5.5 \cdot 10^{-13}$	6.13

Так, если при температуре 25 °С значение рН = 7.00 соответствует нейтральной среде, то при 100 °С в нейтральных водных растворах рН = 6.13, а рН = 7.00 будет уже соответствовать слабощелочным растворам. Напротив, при 0 °С нейтральные водные растворы имеют рН = 7.47, тогда как величина рН = 7.00 отвечает слабокислой среде.

3.4. Равновесие сопряженной кисотно-основной пары в воде

Способность кислоты НА отдавать протон



можно охарактеризовать константой равновесия, которая называется *константой кислотности* k_a . Принимая во внимание посто-

яньство равновесной концентрации растворителя, концентрационная константа кислотности для написанного выше протолитического равновесия в соответствии со следствием из закона действия масс описывается уравнением

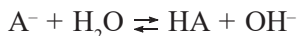
$$k_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}. \quad (3.4)$$

Отрицательный десятичный логарифм константы кислотности называется *показателем кислотности* (pK_a):

$$pK_a = -\lg k_a. \quad (3.5)$$

Чем больше k_a и, соответственно, меньше pK_a , тем сильнее кислота. Так, уксусная кислота CH_3COOH ($k_a = 1.74 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4.76$) более сильная, чем синильная кислота HCN ($k_a = 5.0 \cdot 10^{-10}$, $pK_a = 9.30$), но более слабая, чем плавиковая кислота HF ($k_a = 6.2 \cdot 10^{-4}$, $pK_a = 3.21$).

Способность сопряженного кислоте HA основания A^- принимать протон



можно охарактеризовать *константой основности* k_b . Концентрационная константа основности для этого протолитического равновесия в соответствии со следствием из закона действия масс описывается уравнением

$$k_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}. \quad (3.6)$$

Отрицательный десятичный логарифм константы основности называется *показателем основности* (pK_b):

$$pK_b = -\lg k_b. \quad (3.7)$$

Чем больше k_b и, соответственно, меньше pK_b , тем сильнее основание. Так, аммиак NH_3 ($k_b = 1.76 \cdot 10^{-5}$, $pK_b = 4.76$) более сильное основание, чем гидразин N_2H_4 ($k_b = 9.3 \cdot 10^{-7}$, $pK_b = 6.03$), но более слабое, чем диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$ ($k_b = 1.2 \cdot 10^{-3}$, $pK_a = 2.91$).

Индексы a и b констант k_a и k_b означают, что соответствующая константа характеризует действие протолита как кислоты (*acid*) или как основания (*base*) соответственно.

Числовые значения констант кислотности и основности слабых протолитов приводятся в справочных таблицах.

В водных растворах сильных протолитов протолитические равновесия (3.IV) и (3.V) полностью смещены вправо, т. е. число недиссоциированных молекул сильного электролита очень мало, и они не могут быть охарактеризованы константой протолитиза. Поэтому величины констант протолитиза сильных протолитов {кислоты: HClO_4 , H_2SO_4 (I ст.), HCl , HBr , HI , HNO_3 ; основания: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I ст.), $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (I ст.), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (I ст.)} в справочниках отсутствуют.

Константы кислотности и основности сопряженной кислотно-основной пары HA и A^- связаны между собой. Перемножив выражения для k_a и k_b , получим:

$$k_a \cdot k_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_w. \quad (3.8)$$

Из формулы (3.8) следует, что произведение $k_a \cdot k_b$ для любой сопряженной кислотно-основной пары есть величина постоянная (при данной температуре), численно равная константе автопротолитиза воды k_w . Также из уравнения (3.8) следует, что чем сильнее кислота HA (т. е. чем больше k_a и, соответственно, меньше $\text{p}K_a$), тем слабее сопряженное основание A^- (тем меньше k_b). В силу этого сопряженные основания сильных кислот, у которых $k_a \rightarrow \infty$, имеют пренебрежимо малые основные свойства по отношению к воде. Например, азотная кислота является сильной кислотой, а нитрат-ион, соответственно, – исключительно слабым основанием.

Логарифмируя уравнение (3.8), получаем:

$$\begin{aligned} \lg(k_a \cdot k_b) &= \lg k_w, \\ \lg k_a + \lg k_b &= \lg(1 \cdot 10^{-14}) = -14, \\ -\lg k_a - \lg k_b &= 14. \end{aligned}$$

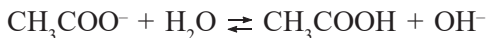
С учетом (3.5) и (3.7)

$$pK_a + pK_b = 14. \quad (3.9)$$

Уравнения (3.8) и (3.9) дают возможность, располагая одной из констант сопряженной кислотно-основной пары, которая есть в справочных таблицах, рассчитать другую, которой в справочниках может и не быть.

Пример 3.2. Рассчитайте константу и показатель основности ацетат-иона.

Решение. Константа основности ацетат-иона характеризует следующее протолитическое равновесие:



и описывается уравнением

$$k_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Константа основности ацетат-иона связана с константой кислотности сопряженной ему уксусной кислоты соотношением:

$$k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} \cdot k_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = k_w.$$

Отсюда

$$k_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{k_w}{k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.74 \cdot 10^{-5}} = 5.75 \cdot 10^{-10}.$$

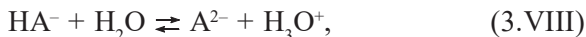
Показатель основности ацетат-иона может быть рассчитан как отрицательный десятичный логарифм рассчитанной выше константы основности:

$$pK_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = -\lg k_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = -\lg(5.75 \cdot 10^{-10}) = 9.24,$$

или, используя уравнение (3.9), связывающее показатели кислотности и основности сопряженной кислотно-основной пары:

$$pK_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = 14 - pK_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = 14 - 4.76 = 9.24.$$

Кислоты, обладающие более чем одним протоном, называют многопротонными. Для описания последовательности отщепления протонов в данных случаях используют соответствующее число констант, каждая из которых относится к отщеплению очередного протона. Так, для двухпротонной кислоты H_2A в водном растворе устанавливаются следующие протолитические равновесия:



которые могут быть количественно охарактеризованы первой и второй ступенчатыми константами кислотности:

$$k_{a_1} = \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]},$$

$$k_{a_2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]}.$$

Образующееся основание A^{2-} способно последовательно присоединять два протона:



Эти протолитические равновесия количественно характеризуются ступенчатыми константами основности:

$$k_{b_1} = \frac{[HA^-] \cdot [OH^-]}{[A^{2-}]},$$

$$k_{b_2} = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]}.$$

Сравнение (3.VII–3.VIII) и (3.IX–3.X) показывает, что ступенчатые константы кислотности и основности связаны через константу автопротолиза воды соотношениями:

$$k_{a_1} \cdot k_{b_2} = k_w, \quad (3.10)$$

$$k_{a_2} \cdot k_{b_1} = k_w. \quad (3.11)$$

3.5. Расчет pH важнейших протолитов

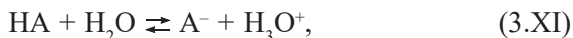
В случае протолитических равновесий одним из наиболее важных являются расчеты равновесной концентрации ионов H_3O^+ и величины pH раствора. Информация, получаемая в результате подобных вычислений, используется при построении кривых кислотно-основного титрования, выборе индикатора, расчете погрешности титрования, а также в любых других методах анализа, использующих протолитические равновесия.

Рассмотрим расчет pH водных растворов протолитов, имеющих наиболее важное значение для аналитической химии. Погрешность экспериментального определения pH составляет обычно несколько сотых долей. С учетом данного обстоятельства, а также неопределенности величин констант, приведенных в справочнике, значения pH не имеет смысла рассчитывать точнее, чем до сотых долей.

Вычисление pH водных растворов кислот

Согласно теории Бренстеда – Лоури кислотой называется соединение, способное отдавать протон. Кислоты могут быть молекулярными (нейтральными) и катионными. Термин «нейтральные» не означает, что вещество в растворе имеет нейтральную реакцию. Нейтральность понимается как отсутствие электрического заряда. Например, к кислотам относятся такие частицы, как HCl , CH_3COOH , NH_4^+ , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и т. д.

В водном растворе кислоты ионы гидроксония H_3O^+ (или H^+) появляются в результате протолитического равновесия



при этом их количество будет равно количеству образовавшихся частиц A^- , т. е. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$.

Кроме того, ионы гидроксония образуются и в результате автопротолиза воды:



в количестве, равном количеству образующихся гидроксид-ионов, т. е. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

В соответствии с этим при вычислении рН растворов кислот необходимо учитывать ионы гидроксония, которые образуются в результате равновесий (3.XI) и (3.XII), т. е. суммарная концентрация ионов гидроксония в растворе кислоты будет равна:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (3.12)$$

В зависимости от силы кислоты и ее концентрации протонное условие (3.12) может быть преобразовано.

А. Вычисление рН водных растворов сильных кислот

Самыми сильными кислотами являются хлорная, серная, хлороводородная, бромоводородная, йодоводородная и азотная кислоты.

Протолитическое равновесие (3.XI) в водных растворах сильных кислот полностью смещено вправо, т. е. концентрация ионов H_3O^+ , а соответственно и A^- , будет равна исходной концентрации кислоты $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} = [\text{A}^-] = C_{\text{HA}}$. Тогда протонное условие для водного раствора сильной кислоты будет следующим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{HA}} + [\text{OH}^-].$$

В случае малоразбавленных сильных кислот ($C_{\text{HA}} = 10^{-2} \div 10^{-7}$ моль/дм³) концентрацией ионов гидроксония, образующихся за счет автопротолиза воды (3.XII), можно пренебречь. Поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} = C_{\text{HA}}$$

и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_{\text{HA}}. \quad (3.13)$$

Если $C_{\text{HA}} \leq 10^{-7}$ моль/дм³, концентрация ионов гидроксония, образующихся в растворе в результате протолиза кислоты (3.XI), пренебрежимо мала, по сравнению с концентрацией ионов гидроксония, образовавшихся при автопротолизе воды (3.XII), поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-].$$

Из этого следует, что величина рН водных растворов разбавленных сильных кислот совпадает со значением рН воды:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.00.$$

В случае концентрированных растворов сильных кислот ($C_{\text{HA}} \geq 10^{-2}$ моль/дм³), как и в случае малоразбавленных, концентрацией ионов гидроксония, образующихся за счет автопротолиза воды (3.XII), можно пренебречь. Однако действительная (эффективная) концентрация ионов гидроксония меньше начальной концентрации кислоты из-за сильных электростатических взаимодействий между ионами, расположенными близко друг к другу в концентрированных растворах сильных электролитов. В этом случае рассчитывают термодинамическое значение pH:

$$\text{pH}_a = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+},$$

где $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ – активность ионов гидроксония, связанная с их концентрацией соотношением

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

С учетом того, что в растворе сильной кислоты $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HA}}$, значение pH водных растворов сильных кислот, если $C_{\text{HA}} \geq 10^{-2}$ моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$\text{pH}_a = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg(C_{\text{HA}} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}), \quad (3.14)$$

где $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$ – коэффициент активности иона гидроксония, численные значения которого приводятся в справочных таблицах в зависимости от ионной силы раствора.

Б. Вычисление pH водных растворов слабых кислот

Для водных растворов не очень слабых кислот ($k_a > 10^{-8}$ и $C_{\text{HA}} > 10^{-4}$ моль/дм³) можно не принимать во внимание автопротолиз воды (3.XII), т. е. считать, что кислота является единствен-

ным источником ионов гидроксония. В таком случае протонное условие для растворов слабых кислот имеет вид

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{общ}} = [\text{A}^-].$$

В отличие от сильных кислот, в водных растворах слабых кислот равновесие (3.XI) смещено в левую сторону, т. е. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} \neq C_{\text{HA}}$.

С учетом этого выражение для константы кислотности будет выглядеть следующим образом:

$$k_{a, \text{HA}} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}.$$

Если кислота достаточно слабая ($\alpha < 5\%$), то можно принять, что $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$. Следовательно,

$$k_{a, \text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}}.$$

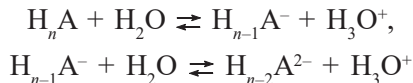
Отсюда получаем, что

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_{a, \text{HA}} \cdot C_{\text{HA}}}. \quad (3.15)$$

После логарифмирования этого уравнения получаем

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a, \text{HA}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}}. \quad (3.16)$$

В водном растворе многопротонной кислоты H_nA устанавливаются следующие протолитические равновесия:



и т. д. Ионы H_3O^+ образуются на каждой стадии, вклад которых необходимо учесть при вычислении значения pH растворов многопротонных слабых кислот. Однако следует отметить, что для большинства многопротонных кислот различие между ступенчатыми константами кислотности велико (табл. 3.2). Так, например, сопоставляя константы кислотности сероводородной кислоты, можно прийти к выводу, что концентрация ионов H_3O^+ , образующаяся

на второй стадии протолитического равновесия, на 5 порядков меньше, чем на первой стадии. Это свидетельствует о том, что основной вклад в кислотность раствора вносят ионы гидроксония, образующиеся на первой стадии протолитического равновесия многопротонной кислоты, и последующими ступенями можно пренебречь. Такое допущение оправдано практически во всех случаях, когда $k_{a_1}/k_{a_2} > 10^2$.

Т а б л и ц а 3.2

Константы кислотности многопротонных кислот

Кислота	k_{a_1}	k_{a_2}	k_{a_3}
H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	—
H_2CO_3	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	—
H_3PO_4	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$

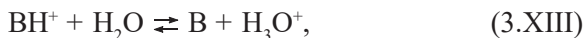
Таким образом, при вычислении рН растворов многопротонных слабых кислот необходимо принимать во внимание только первую константу кислотности k_{a_1} и проводить расчет $[H_3O^+]$ и рН по формулам

$$[H_3O^+] = \sqrt{k_{a_1, H_nA} \cdot C_{H_nA}}, \quad (3.17)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1, H_nA} - \frac{1}{2} \lg C_{H_nA}, \quad (3.18)$$

полностью совпадающими с формулами для слабой однопротонной кислоты.

Формулу для расчета рН раствора катионной кислоты, в водном растворе которой устанавливается протолитическое равновесие



можно вывести, используя ее константу кислотности

$$k_{a, BH^+} = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

Это выражение может быть преобразовано с учетом протонного условия для слабых кислот и связи константы кислотности катионной кислоты с константой основности сопряженного слабого молекулярного основания (3.8) следующим образом:

$$k_{a, \text{BH}^+} = \frac{k_w}{k_{b, \text{B}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{BH}^+]}$$

Если кислота достаточно слабая ($\alpha < 5\%$), то можно принять, что $[\text{BH}^+] = C_{\text{BH}^+}$. В таком случае

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_w}{k_{b, \text{B}}} \cdot C_{\text{BH}^+}} \quad (3.19)$$

После логарифмирования этого уравнения получаем

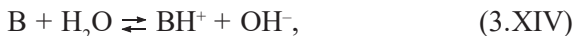
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{b, \text{B}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{BH}^+} \quad (3.20)$$

Вычисление pH водных растворов оснований

Согласно теории Бренстеда – Лоури основанием называется соединение, способное принимать протон. Основания могут быть молекулярными (нейтральными) и анионными. Например, к основаниям относятся такие частицы, как NH_3 , CO_3^{2-} и т. д.

Расчеты протолитических равновесий в растворах оснований одноступенчатые с расчетами для растворов кислот с той лишь разницей, что основания являются источниками гидроксид-ионов, а не ионов гидроксония.

Итак, в водном растворе основания гидроксид-ионы появляются в результате протолитического равновесия



при этом их количество будет равно количеству образовавшихся частиц BH^+ , т. е. $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$.

Кроме того, OH^- -ионы образуются и в результате автопротолиза воды (3.XII) в количестве, равном количеству образующихся ионов гидроксония, т. е. $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

В соответствии с этим при вычислении рОН растворов оснований необходимо учитывать гидроксид-ионы, которые образуются в результате равновесий (3.XII) и (3.XIV), т. е. суммарная концентрация ионов OH^- в растворе основания будет равна:

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = [\text{OH}^-]_{\text{B}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (3.21)$$

В зависимости от силы основания и его концентрации условие (3.21) может быть преобразовано.

Учитывая связь между рОН и рН, последнее может быть вычислено по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

А. Вычисление рН водных растворов сильных оснований

Наиболее распространенными сильными основаниями являются гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Протолитическое равновесие (3.XIV) в водных растворах сильных оснований полностью смещено вправо, т. е. концентрация ионов OH^- , а соответственно и BH^+ , будет равна исходной концентрации основания $[\text{OH}^-]_{\text{B}} = [\text{BH}^+] = C_{\text{B}}$. Тогда условие (3.21) для водного раствора сильного основания следующее:

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = [\text{OH}^-]_{\text{B}} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{B}} + [\text{H}_3\text{O}^+].$$

В случае малоразбавленных сильных оснований ($C_{\text{B}} = 10^{-2} \div 10^{-7}$ моль/дм³) концентрацией гидроксид-ионов, образующихся за счет автопротолиза воды (3.XII), можно пренебречь. Поэтому

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = C_{\text{B}},$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{B}}$$

и

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{B}}. \quad (3.22)$$

Если $C_{\text{B}} \leq 10^{-7}$ моль/дм³, вкладом гидроксид-ионов, получившихся при автопротолизе воды (3.XII), пренебречь нельзя, но можно пренебречь вкладом OH^- -ионов, получившихся в результате протолитического равновесия основания (3.XIV), поэтому

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Из этого следует, что величина рН водных растворов разбавленных сильных оснований так же, как и сильных кислот, совпадает со значением рН чистой воды.

В случае концентрированных растворов сильных оснований ($C_B \geq 10^{-2}$ моль/дм³), как и в случае растворов сильных кислот, необходимо учесть электростатическое взаимодействие ионов в растворе. В этом случае рассчитывают термодинамическое значение рН:

$$\text{pH}_a = 14 - \text{pOH}_a = 14 + \lg a_{\text{OH}^-},$$

где a_{OH^-} – активность гидроксид-ионов, связанная с их концентрацией соотношением

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot f_{\text{OH}^-}.$$

С учетом того, что в растворе сильного основания $[\text{OH}^-] = C_B$, значение рН водных растворов сильных оснований, если $C_B \geq 10^{-2}$ моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$\text{pH}_a = 14 + \lg a_{\text{OH}^-} = 14 + \lg (C_B \cdot f_{\text{OH}^-}), \quad (3.23)$$

где f_{OH^-} – коэффициент активности гидроксид-ионов, численные значения которого также приводятся в справочных таблицах в зависимости от ионной силы раствора.

Б. Вычисление рН водных растворов слабых оснований

Для растворов не очень слабых оснований ($k_b > 10^{-8}$ и $C_B > 10^{-4}$ моль/дм³) можно не принимать во внимание автопротолиз воды (3.XII), т. е. считать, что основание является единственным источником гидроксид-ионов, общая концентрация которых равна

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = [\text{BH}^+].$$

В отличие от сильных оснований, в водных растворах слабых оснований равновесие (3.XIV) сдвинуто в левую сторону, т. е. $[\text{OH}^-]_B \neq C_B$.

С учетом изложенного выше выражение для константы основности будет выглядеть следующим образом:

$$k_{b,B} = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]}.$$

Если основание достаточно слабое ($\alpha < 5 \%$), то можно принять, что $[B] = C_B$. Следовательно,

$$k_{b,B} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_B}.$$

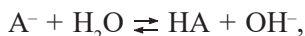
Отсюда получаем, что

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_{b,B} \cdot C_B}. \quad (3.24)$$

После логарифмирования этого уравнения и подстановки в выражение, связывающее рОН и рН, получаем

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{b,B} + \frac{1}{2} \lg C_B. \quad (3.25)$$

Формулу для расчета рН раствора анионного основания, в водном растворе которого устанавливается протолитическое равновесие



можно вывести, используя его константу основности k_b :

$$k_{b,A^-} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

Учитывая связь этой константы с константой кислотности сопряженной слабой молекулярной кислоты (3.8), а также протонное условие для слабых оснований, приведенное выше выражение может быть преобразовано следующим образом:

$$k_{b,A^-} = \frac{k_w}{k_{a,HA}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}.$$

Для достаточно слабых оснований ($\alpha < 5 \%$) $[\text{A}^-] = C_{A^-}$, тогда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_{a,HA}} \cdot C_{A^-}}. \quad (3.26)$$

Логарифмирование этого уравнения и подстановка его в выражение, связывающее рОН и рН (3.3), приводит к формуле, которая

может быть использована для расчета значения рН водных растворов слабых анионных оснований:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a, \text{HA}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{A}^-}. \quad (3.27)$$

Анионные основания могут быть образованы анионами не только однопротонных кислот, но и многопротонных. Расчет протолитических равновесий в этом случае однотипен расчетам для слабых многопротонных кислот, а именно при вычислении рН растворов таких анионных оснований необходимо принимать во внимание только первую константу основности k_{b_1} и проводить расчет $[\text{OH}^-]$ и рН по формулам, полностью совпадающим с формулами (3.24) и (3.25) для слабого молекулярного основания

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_{b_1, \text{A}^{n-}} \cdot C_{\text{A}^{n-}}}, \quad (3.28)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{b_1, \text{A}^{n-}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{A}^{n-}}. \quad (3.29)$$

С учетом связи между константой или показателем основности анионного основания и константой или показателем кислотности сопряженной молекулярной кислоты

$$k_{a_n, \text{H}_n\text{A}} \cdot k_{b_1, \text{A}^{n-}} = k_w,$$

$$\text{p}K_{a_n, \text{H}_n\text{A}} + \text{p}K_{b_1, \text{A}^{n-}} = 14,$$

формулы (3.28) и (3.29) могут быть преобразованы следующим образом:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_{a_n, \text{H}_n\text{A}}} \cdot C_{\text{A}^{n-}}}, \quad (3.30)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_n, \text{H}_n\text{A}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{A}^{n-}}, \quad (3.31)$$

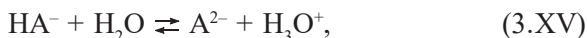
где $\text{p}K_{a_n}$ — показатель кислотности сопряженной кислоты по последней ступени.

Вычисление pH водных растворов амфолитов

К амфолитам по теории Бренстеда – Лоури относятся любые протолиты, которые могут быть как донорами протонов, так и акцепторами. К амфолитам, как правило, относятся кислые соли слабых многопротонных кислот (NaHCO_3 , NaH_2PO_4 и т. п.), соли, образованные слабыми основаниями и кислотами (HCOONH_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ и т. п.), а также аминокислоты, молекулы которых содержат одновременно кислотную и основную группы.

В качестве примера типичного амфолита рассмотрим поведение в водном растворе ионов HA^- .

В водном растворе амфолита HA^- устанавливаются равновесия, которые могут быть охарактеризованы соответствующими константами равновесия:



$$k_{a_2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]}, \quad (3.32)$$



$$k_{b_2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{k_w}{k_{a_1}}, \quad (3.33)$$



$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (3.34)$$

Очевидно, что в таком растворе ионы гидроксония образуются в результате процессов (3.XV) и (3.XVII), причем в том же количестве, что и A^{2-} и OH^- соответственно. Однако часть ионов водорода присоединяется к HA^- с образованием H_2A (3.XVI), при этом их количество будет равно количеству образовавшихся частиц H_2A . С учетом всего этого равновесная концентрация ионов гидроксония в водном растворе амфолита будет равна

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}]. \quad (3.35)$$

Выражая концентрации $[A^{2-}]$, $[H_2A]$ и $[OH^-]$ через константы равновесия (3.32)–(3.34) и подставляя их в (3.35), получаем

$$[H_3O^+] = \frac{k_{a_2} \cdot [HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{k_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{k_{a_1}}.$$

Преобразовывая это уравнение, получим

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{k_{a_1} (k_{a_2} \cdot [HA^-] + k_w)}{k_{a_1} + [HA^-]}}.$$

В большинстве случаев можно допустить, что $[HA^-] = C_{HA^-}$, и тогда

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{k_{a_1} (k_{a_2} \cdot C_{HA^-} + k_w)}{k_{a_1} + C_{HA^-}}}. \quad (3.36)$$

Формулу (3.36) можно упростить. Значением k_{a_1} в знаменателе можно пренебречь, если $C_{HA^-} \gg k_{a_1}$. Кроме того, если $C_{HA^-} \cdot k_{a_2} \gg k_w$, то в числителе можно пренебречь значением k_w . В результате получаем

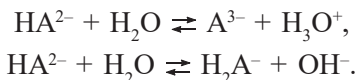
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot C_{HA^-}}{C_{HA^-}}} = \sqrt{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}$$

или

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}.$$

Из этого уравнения следует, что значение pH водных растворов амфолитов не зависит от концентрации раствора.

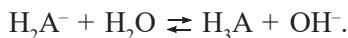
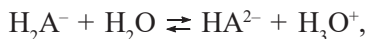
При вычислении pH растворов более высокозарядных амфолитов типа HA^{2-} и H_2A^- , образованных слабой молекулярной кислотой H_3A , важно правильно выбирать значения k_a . Так, в водном растворе HA^{2-} устанавливаются равновесия:



Анионы HA^{2-} и A^{3-} одновременно участвуют по третьей ступени протолиза кислоты H_3A , а анионы HA^{2-} и H_2A^- – по второй. Отсюда следует, что необходимо учитывать только k_{a_2} и k_{a_3} , т. е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_{a_2} (k_{a_3} \cdot C_{\text{HA}^{2-}} + k_w)}{k_{a_2} + C_{\text{HA}^{2-}}}}. \quad (3.37)$$

В водном растворе H_2A^- устанавливаются равновесия:

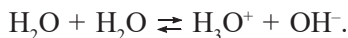


Анионы H_2A^- и HA^{2-} одновременно участвуют по второй ступени протолиза кислоты H_3A , а частицы H_3A и H_2A^- – по первой. Отсюда следует, что при вычислении pH необходимо учитывать только k_{a_1} и k_{a_2} , т. е.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_{a_1} (k_{a_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{A}^-} + k_w)}{k_{a_1} + C_{\text{H}_2\text{A}^-}}}. \quad (3.38)$$

Вычисление pH водных растворов нейтральных протолитов

В водных растворах нейтральных протолитов – солей, образованных катионом сильного основания и анионом сильной кислоты, единственным источником ионов гидроксония являются молекулы растворителя – воды:



В соответствии с условием электронейтральности концентрация ионов гидроксония в этом растворе будет равна концентрации гидроксид-ионов, связанной через константу автопротолиза воды с концентрацией ионов H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

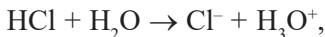
и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.00.$$

Таким образом, значение pH водных растворов нейтральных протолитов совпадает со значением pH чистой воды при той же температуре, т. е. среда остается нейтральной.

Пример 3.3. Для 0.1 моль/дм³ водного раствора хлороводородной кислоты запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение pH раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Решение. В водном растворе HCl устанавливается следующее протолитическое равновесие:



в результате которого нейтральная частица HCl отдает протон, т. е. является кислотой, а именно сильной молекулярной кислотой.

Значение pH водных растворов сильных молекулярных кислот с концентрацией более 0.01 моль/дм³ рассчитывается по формуле (3.14).

Значение коэффициента активности иона H₃O⁺ приводится в справочнике и зависит от значения ионной силы раствора, которое в рассматриваемом случае равно:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} (C_{\text{H}^+} \cdot z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot (-1)^2) = 0.1 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

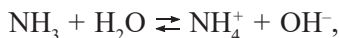
При данной ионной силе раствора коэффициент активности иона гидроксония равен 0.83. Тогда

$$\text{pH}_a = -\lg(C_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\lg(0.1 \cdot 0.83) = 1.08.$$

Таким образом, среда 0.1 моль/дм³ водного раствора хлороводородной кислоты сильнокислая.

Пример 3.4. Для 0.1 моль/дм³ водного раствора аммиака запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение рН раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Р е ш е н и е. В водном растворе NH₃ устанавливается следующее протолитическое равновесие:



в результате которого нейтральная частица NH₃ присоединяет протон, т. е. является основанием, а именно слабым молекулярным основанием.

Протолитическое равновесие в водном растворе аммиака может быть охарактеризовано константой основности, математическое выражение для которой в соответствии с законом действия масс выглядит следующим образом:

$$k_{b, \text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}. \quad (3.39)$$

Значение константы основности аммиака приводится в справочных таблицах. Принимая во внимание, что $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ и $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}$, выражение (3.39) может быть преобразовано:

$$k_{b, \text{NH}_3} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NH}_3}}.$$

Выражаем из этого соотношения $[\text{OH}^-]$ и рассчитываем значение рН:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_{b, \text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} = \sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

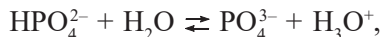
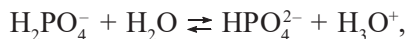
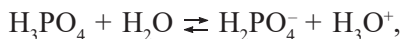
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(1.33 \cdot 10^{-3}) = 11.12.$$

Итак, среда 0.1 моль/дм³ водного раствора аммиака сильно-щелочная.

Пример 3.5. Для 0.05 моль/дм³ водного раствора фосфорной кислоты запишите протолитическое равновесие, установите тип

протолита, рассчитайте значение рН раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Р е ш е н и е. В водном растворе H_3PO_4 устанавливаются следующие протолитические равновесия:



в результате которых нейтральная частица H_3PO_4 отдает протон, т. е. является слабой молекулярной трехпротонной кислотой.

Ионы H_3O^+ образуются на каждой стадии, вклад которых необходимо учесть при вычислении рН растворов многопротонных слабых кислот. Однако следует отметить, что для фосфорной кислоты различие между ступенчатыми константами кислотности составляет 5 порядков ($k_{a_1} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $k_{a_2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$, $k_{a_3} = 5.0 \cdot 10^{-13}$). Таким образом, основной вклад в кислотность раствора вносят ионы гидроксония, образующиеся на первой стадии протолитического распада фосфорной кислоты, которая может быть охарактеризована константой кислотности:

$$k_{a_1, \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}. \quad (3.40)$$

Значение константы кислотности фосфорной кислоты по 1-й ступени приводится в справочных таблицах. Принимая во внимание, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и $[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, выражение (3.40) может быть преобразовано:

$$k_{a_1, \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}.$$

Выражаем из этого соотношения $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и рассчитываем значение рН:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_{a_1, \text{H}_3\text{PO}_4} \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \sqrt{7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 0.05} = 1.88 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1.88 \cdot 10^{-2}) = 1.72.$$

Итак, среда 0.05 моль/дм³ водного раствора фосфорной кислоты сильноокислая.

Пример 3.6. Для 0.01 моль/дм³ водного раствора гидросульфида натрия запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение pH раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Решение. В водном растворе гидросульфид натрия полностью диссоциирует на ионы:



причем концентрация образующихся гидросульфид-ионов равна концентрации гидросульфида натрия. Образовавшиеся гидросульфид-ионы подвергаются протолиту в соответствии с уравнениями



Частица HS^- в результате этих процессов и присоединяет протон, и отдает протон. Таким образом, NaHS является амфолитом.

Концентрация ионов гидроксония в водном растворе амфолита может быть рассчитана по формуле (3.36).

Принимая во внимание, что $C_{\text{NaHS}} \gg k_{a_1}, k_{a_2} \cdot C_{\text{NaHS}} \approx k_w$, формула (3.36) может быть преобразована:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_{a_1} (k_{a_2} \cdot C_{\text{NaHS}} + k_w)}{C_{\text{NaHS}}}}$$

и использована для расчета концентрации ионов гидроксония:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-7} (2.5 \cdot 10^{-13} \cdot 0.01 + 1 \cdot 10^{-14})}{0.01}} = 3.54 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3.$$

Значение pH раствора равно

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(3.54 \cdot 10^{-10}) = 9.45.$$

Таким образом, среда 0.01 моль/дм³ водного раствора фосфорной кислоты умереннощелочная.

Пример 3.7. Для 0.35 моль/дм³ водного раствора уксусной кислоты запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение pH раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Р е ш е н и е. В водном растворе CH₃COOH устанавливается следующее протолитическое равновесие:



в результате которого нейтральная частица CH₃COOH отдает протон, т. е. является слабой молекулярной однопротонной кислотой.

Протолитическое равновесие в водном растворе уксусной кислоты может быть охарактеризовано константой кислотности, математическое выражение для которой, в соответствии с законом действия масс, выглядит следующим образом:

$$k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3.41)$$

Значение константы кислотности уксусной кислоты приводится в справочных таблицах. Принимая во внимание, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, выражение (3.41) может быть преобразовано:

$$k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Выражаем из этого соотношения $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и рассчитываем значение pH:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \\ &= \sqrt{1.74 \cdot 10^{-5} \cdot 0.35} = 2.47 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3, \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(2.47 \cdot 10^{-3}) = 2.61.$$

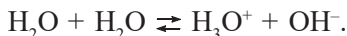
Итак, среда 0.35 моль/дм³ водного раствора уксусной кислоты сильнокислая.

Пример 3.8. Для 0.1 моль/дм³ водного раствора нитрата бария запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение рН раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Р е ш е н и е. Нитрат бария является солью, в водном растворе полностью диссоциирующей на ионы



В результате протолитических равновесий с участием ионов Ba^{2+} и NO_3^- образуются протолиты более сильные, чем исходные частицы, т. е. эти равновесия полностью смещены влево, и ионы Ba^{2+} и NO_3^- не являются ни источниками ионов гидроксония, ни гидроксид-ионов. Итак, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ является нейтральным протолитом, в водном растворе которого единственным источником ионов гидроксония являются молекулы растворителя – воды:



Это протолитическое равновесие характеризуется константой автопротолиза:

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Равновесные концентрации продуктов равны, т. е. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Тогда

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2.$$

Отсюда

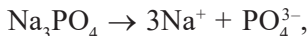
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.00.$$

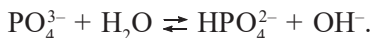
Среда 0.1 моль/дм³ водного раствора нитрата бария нейтральная.

Пример 3.9. Для 0.1 моль/дм³ водного раствора фосфата натрия запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение рН раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Р е ш е н и е. В водном растворе фосфат натрия полностью диссоциирует на ионы:



концентрация образующихся фосфат-ионов равна концентрации фосфата натрия. Образовавшиеся фосфат-ионы подвергаются протолиту в соответствии с уравнением



Частица PO_4^{3-} имеет отрицательный заряд и в ходе установления протолитического равновесия присоединяет протон. Таким образом, Na_3PO_4 является слабым анионным основанием.

Протолитическое равновесие в водном растворе фосфата натрия может быть охарактеризовано константой основности, математическое выражение для которой, в соответствии с законом действия масс, выглядит следующим образом:

$$k_{b_1, \text{PO}_4^{3-}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}. \quad (3.42)$$

Принимая во внимание, что $[\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$, выражение (3.42) может быть преобразовано:

$$k_{b_1, \text{PO}_4^{3-}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}. \quad (3.43)$$

Константа основности фосфат-иона по 1-й ступени в справочных таблицах отсутствует, но ее значение может быть рассчитано, используя константу кислотности по 3-й ступени H_3PO_4 :

$$k_{a_3, \text{H}_3\text{PO}_4} \cdot k_{b_1, \text{PO}_4^{3-}} = k_w = 1 \cdot 10^{-14},$$

$$k_{b_1, \text{PO}_4^{3-}} = \frac{k_w}{k_{a_3, \text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-13}} = 0.02.$$

Подставляя в выражение (3.43) рассчитанное значение константы основности и концентрации фосфата натрия, выражаем $[\text{OH}^-]$ и рассчитываем значение рН:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.02 \cdot 0.1} = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(4.47 \cdot 10^{-2}) = 12.65.$$

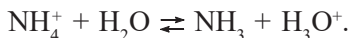
Итак, среда 0.1 моль/дм³ водного раствора фосфата натрия сильнощелочная.

Пример 3.10. Для 0.1 моль/дм³ водного раствора хлорида аммония запишите протолитическое равновесие, установите тип протолита, рассчитайте значение рН раствора и сделайте вывод о кислотности раствора.

Р е ш е н и е. В водном растворе NH_4Cl полностью диссоциирует на ионы:



причем концентрации образующихся ионов NH_4^+ и Cl^- равны концентрации хлорида аммония в растворе. Образовавшиеся ионы аммония подвергаются протолиту в соответствии с уравнением



Частица NH_4^+ имеет положительный заряд и в ходе процесса отдает протон. Таким образом, NH_4Cl является слабой катионной кислотой.

Протолитическое равновесие в водном растворе хлорида аммония может быть охарактеризовано константой кислотности, математическое выражение для которой, в соответствии с законом действия масс, выглядит следующим образом:

$$k_{a, \text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (3.44)$$

Принимая во внимание протонное условие для рассматриваемого раствора:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3],$$

а также то, что $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, выражение (3.44) может быть преобразовано:

$$k_{a, \text{NH}_4^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}. \quad (3.45)$$

Константа кислотности иона аммония в справочных таблицах отсутствует, но ее значение может быть рассчитано, используя константу основности сопряженного основания – NH_3 :

$$k_{a, \text{NH}_4^+} \cdot k_{b, \text{NH}_3} = k_w = 1 \cdot 10^{-14},$$

$$k_{a, \text{NH}_4^+} = \frac{k_w}{k_{b, \text{NH}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} = 5.68 \cdot 10^{-10}.$$

Подставляя в выражение (3.45) значение константы кислотности и концентрации хлорида аммония, выражаем $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и рассчитываем значение pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5.68 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1} = 7.54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(7.54 \cdot 10^{-6}) = 5.12.$$

Среда 0.1 моль/дм^3 водного раствора хлорида аммония слабо-кислая.

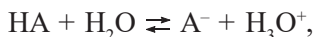
Вычисление pH буферных растворов

Буферные растворы – это системы, содержащие слабую кислоту и сопряженное с ней основание или слабое основание и сопряженную с ним кислоту. Название «буферные» обусловлено тем, что такие растворы не изменяют заметно pH при разбавлении или добавлении малых количеств растворов сильных кислот или сильных оснований.

Постоянство pH буферных растворов имеет значение в жизнедеятельности живых организмов и растений. Одним из важнейших факторов общего гомеостаза живых организмов является поддержание протолитического, т. е. кислотно-основного, баланса на необходимом уровне. Это выражается в достаточно постоянных значениях pH биологических сред и в способности восстанавливать pH при поступлении кислот и оснований в эти среды.

Буферные растворы классифицируют на буферные растворы кислотного и основного типа. Буферным раствором кислотного типа, например, является ацетатный буферный раствор, состоящий из слабой молекулярной кислоты CH_3COOH и сопряженного с ней основания CH_3COO^- (например, в виде CH_3COONa). Аммиачный буферный раствор, относящийся к основному типу, состоит из слабого молекулярного основания NH_3 и сопряженной с ним кислоты NH_4^+ (например, NH_4Cl).

Рассмотрим буферный раствор кислотного типа, состоящий из слабой кислоты HA и сопряженного с ней основания A^- . В таком растворе устанавливается равновесие:



которое может быть охарактеризовано константой кислотности:

$$k_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Отсюда равновесная концентрация ионов гидроксония равна

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (3.46)$$

Поскольку степень диссоциации слабой кислоты в присутствии сопряженного основания ничтожно мала, то можно считать равновесные концентрации частиц HA и A^- равными их исходным концентрациям $C_{\text{к-ты}}$ и $C_{\text{осн-я}}$ соответственно. Тогда формула (3.46) примет следующий вид:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{осн-я}}}.$$

После логарифмирования этого выражения значение pH буферного раствора кислотного типа может быть рассчитано по уравнению

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{осн-я}}}. \quad (3.47)$$

Полученное уравнение называется уравнением Гендерсона – Хассельбаха.

Формулу для расчета pH буферного раствора основного типа можно вывести достаточно просто, используя (3.47). Показатель кислотности связан с показателем основности слабого основания соотношением (3.9), выражая значение pK_a и подставляя его в (3.47), получаем уравнение Гендерсона – Хассельбаха для расчета pH буферного раствора основного типа:

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{осн-я}}}. \quad (3.48)$$

Пример 3.11. Рассчитайте значение pH раствора, полученного смешением 20.0 см^3 0.20 моль/дм^3 водного раствора уксусной кислоты и 30.0 см^3 0.50 моль/дм^3 раствора ацетата натрия.

Решение. Раствор, содержащий слабую молекулярную кислоту CH_3COOH и сопряженное с ней основание CH_3COONa , является буферным раствором кислотного типа, в котором устанавливается следующее протолитическое равновесие:



Данное равновесие может быть охарактеризовано константой кислотности, математическое выражение для которой, в соответствии с законом действия масс, выглядит следующим образом:

$$k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (3.49)$$

Значение константы кислотности уксусной кислоты приводится в справочных таблицах. Концентрации компонентов буферного раствора достаточно высоки, поэтому можно считать, что $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равны концентрациям кислоты и соли соответственно в растворе, полученном после их смешения. Рассчитаем численные значения концентраций следующим образом:

$$\begin{aligned} C'_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V} = \frac{(C \cdot V)_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \\ &= \frac{0.20 \cdot 20.0}{20.0 + 30.0} = 0.08 \text{ моль/дм}^3; \end{aligned}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V} = \frac{(C \cdot V)_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COONa}}} =$$

$$= \frac{0.50 \cdot 30.0}{20.0 + 30.0} = 0.30 \text{ моль/дм}^3.$$

Используя рассчитанные концентрации компонентов буферного раствора и значение константы кислотной ионизации уксусной кислоты, рассчитываем концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$, выражая из формулы (3.49):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} =$$

$$= k_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} \frac{C'_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C'_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1.74 \cdot 10^{-5} \frac{0.08}{0.30} = 4.64 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем значение pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(4.64 \cdot 10^{-6}) = 5.33.$$

Таким образом, среда ацетатного буферного раствора слабоскислая.

Буферные свойства имеют не только смеси растворов одноосновных слабых кислот с сопряженными основаниями, как было рассмотрено выше, но также смеси растворов многоосновных слабых кислот и сопряженных оснований, являющихся продуктами ступенчатой ионизации слабых кислот. Это же относится к смесям многокислотных оснований с сопряженными кислотами. Для расчета значения pH по формуле Гендерсона – Хассельбаха подобных буферных растворов необходимо обратить внимание на правильный выбор показателя кислотности pK .

Например, в гидрокарбонатном буферном растворе, состоящем из H_2CO_3 и NaHCO_3 , существует равновесие между H_2CO_3 и HCO_3^- (при этом последний является сопряженным основанием по отношению к угольной кислоте):



которое может быть охарактеризовано 1-й константой кислотности угольной кислоты. Следовательно, в уравнении (3.47) необходимо использовать pK_{a_1} :

$$pH = pK_{a_1} - \lg \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{HCO_3^-}}.$$

Гидрокарбонатный буферный раствор – это основная буферная система организма, главное назначение которой заключается в нейтрализации кислот. Он является системой быстрого и эффективного реагирования, так как продукт его взаимодействия с кислотами – углекислый газ – быстро выводится через легкие. Нарушение кислотно-основного равновесия в организме прежде всего компенсируется с помощью гидрокарбонатной буферной системы (за 10–15 мин.). Этот буферный раствор является основной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей около 55 % от всей буферной емкости крови. Также он содержится в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

Смесь растворов Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ представляет собой карбонатный буферный раствор, в котором эти вещества выступают соответственно в роли основания и сопряженной кислоты. В этом растворе устанавливается равновесие



которое описывается 2-й константой ионизации угольной кислоты. Поэтому для вычисления pH необходимо использовать pK_{a_2} :

$$pH = pK_{a_2} - \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}}.$$

В гидрофосфатном буферном растворе ($H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$), благодаря которому поддерживается постоянное значение pH (равное ~7.4) в крови человека, для описания равновесия



используется константа кислотности k_{a_2} , кислотой является частица $H_2PO_4^-$, а сопряженным основанием – HPO_4^{2-} . Поэтому уравнение

Гендерсона – Хассельбаха для расчета рН гидрофосфатного буферного раствора выглядит следующим образом:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} - \lg \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{C_{\text{HPO}_4^{2-}}}.$$

Из уравнений (3.47) и (3.48) видна первая особенность буферных растворов, а именно значение рН буферного раствора остается неизменным при разбавлении. В самом деле, при разбавлении изменяются абсолютные концентрации основания и кислоты, однако соотношение $C_{\text{к-ты}}/C_{\text{осн-я}}$ остается постоянным. Следовательно, рН раствора также не изменяется. Изменяться значение рН может только при очень большом разбавлении раствора (в 10^4 раз и более).

Вторая особенность буферных растворов заключается в том, что их значение рН не меняется при добавлении малых количеств сильных кислот или сильных оснований. Это обусловлено следующим. При добавлении к раствору, содержащему HA и A^- , сильной кислоты ионы гидроксония взаимодействуют с основанием A^- , образуя кислоту HA . При этом суммарная концентрация A^- и HA сохраняется; меняется соотношение $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$, но логарифм этого отношения изменяется мало. Аналогично при добавлении к буферному раствору сильного основания OH^- -ионы реагируют с кислотой HA , образуя основание A^- . Соотношение концентраций компонентов меняется, но на значении рН это мало сказывается.

Способность буферного раствора «сопротивляться» изменению рН характеризуется буферной емкостью. *Буферная емкость* (π) – это количество сильной кислоты или основания, которое нужно добавить к 1 дм^3 раствора, чтобы изменить значение рН раствора на единицу. Буферная емкость раствора максимальна при значении $\text{pH} = \text{p}K_a$, т. е. когда $C_{\text{к-ты}} = C_{\text{осн-я}}$. Рабочей областью буферного раствора является интервал $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$, когда концентрация одного из компонентов буферного раствора превышает концентрацию другого не более чем в 10 раз.

3.6. Расчет равновесного состава раствора

Растворы слабых кислот и слабых оснований могут содержать несколько видов частиц, и относительное их количество – мольная доля – может сильно изменяться в зависимости от значения pH. Информация о содержании в растворе той или иной частицы при определенном значении pH необходима при изучении влияния pH на процессы комплексообразования, образования осадков и т. д.

Мольная доля – это величина, представляющая отношение равновесной концентрации i -й частицы к общей концентрации i -содержащего компонента в системе (2.8).

Рассмотрим расчет мольных долей частиц на примере слабой дупротонной кислоты H_2A , в растворе которой устанавливаются равновесия, характеризуемые константами кислотности:



$$k_{a_1} = \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]}, \quad (3.50)$$



$$k_{a_2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]}. \quad (3.51)$$

Из равновесий (3.XVIII) и (3.XIX) следует, что в водном растворе слабой кислоты H_2A , кроме ионов H_3O^+ и OH^- , будут присутствовать частицы H_2A , HA^- и A^{2-} . Уравнение материального баланса для раствора двухпротонной кислоты записывается следующим образом:

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]. \quad (3.52)$$

Мольные доли частиц H_2A , HA^- и A^{2-} равны

$$\alpha_{H_2A} = \alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}}, \quad (3.53)$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_{\text{H}_2\text{A}}}, \quad (3.54)$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \alpha_1 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (3.55)$$

соответственно, причем $\sum \alpha_i = 1$.

Используя (3.50) и (3.51), выразим концентрации частиц HA^- и A^{2-} через концентрацию H_2A :

$$[\text{HA}^-] = k_{a_1} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

$$[\text{A}^{2-}] = k_{a_2} \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = k_{a_1} k_{a_2} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2},$$

подставим их в уравнение (3.52) и проведем несложные математические преобразования:

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2\text{A}} &= [\text{H}_2\text{A}] + k_{a_1} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_{a_1} k_{a_2} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \\ &= [\text{H}_2\text{A}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right). \end{aligned} \quad (3.56)$$

Подставляя (3.56) в выражение (3.53), получаем

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)} = \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2}}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Аналогичным образом можно выразить мольные доли равновесных форм HA^- и A^{2-} :

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2}}, \quad (3.58)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2}}. \quad (3.59)$$

Очевидно, что $\sum \alpha_i = 1$.

Из формул (3.57)–(3.59) следует, что относительное количество любой частицы при данном значении рН не зависит от общей концентрации кислоты. Следует заметить, что знаменатель в уравнениях (3.57)–(3.59) одинаков, что облегчает расчеты. При вычислении значений мольных долей в качестве числителя берут поочередно каждый из членов знаменателя.

Аналогичным образом могут быть рассчитаны мольные доли равновесных форм HA и A^- в растворах однопротонных кислот, которые составляют

$$\alpha_{\text{HA}} = \alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + k_a},$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}} = \frac{k_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + k_a}.$$

Для трехпротонных кислот мольные доли равновесных форм H_3A , H_2A^- , HA^{2-} и A^{3-} в растворах рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{H}_3\text{A}} = \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{C_{\text{H}_3\text{A}}} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot k_{a_3}}, \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}^-} = \alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{C_{\text{H}_3\text{A}}} =$$

$$= \frac{k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot k_{a_3}},$$

$$\alpha_{\text{HA}^{2-}} = \alpha_2 = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{C_{\text{H}_3\text{A}}} =$$

$$= \frac{k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot k_{a_3}},$$

$$\alpha_{\text{A}^{3-}} = \alpha_3 = \frac{[\text{A}^{3-}]}{C_{\text{H}_3\text{A}}} =$$

$$= \frac{k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot k_{a_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2} \cdot k_{a_3}}.$$

4. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

4.1. Основные понятия

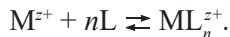
В настоящее время известно большое количество различных по строению и свойствам комплексных соединений. Вследствие их чрезвычайного разнообразия до сих пор не существует единого и общепринятого определения понятия «комплекс».

В самом общем смысле под *комплексным соединением* (от лат. *complexus* – сочетание, обхват) или, другими словами, комплексом, или координационным соединением, в химии понимают сложную частицу, состоящую из атома или иона металла, ковалентно связанного с одной и более электронодонорными группами.

Комплексные соединения (нейтральные молекулы или ионы) образуются в результате присоединения к центральному иону (атому), называемому *комплексобразователем*, нейтральных молекул или других ионов, называемых *лигандами*. Лиганд (от лат. *ligo* – связываю) – ион или молекула, непосредственно связанная с одним или несколькими центральными (комплексобразующими) атомами металла в комплексном соединении. Чаще всего такое связывание происходит с образованием так называемой координационной донорно-акцепторной связи.

Комплексное соединение обычно состоит из внутренней (собственно комплексной частицы) и внешней (противоиона) сфер. Внутренняя сфера включает в себя комплексобразователь и лиганды. Внешняя сфера не является обязательным компонентом комплексного соединения. Существуют комплексные частицы, которые не имеют противоиона, например, HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и т. д.

Уравнение образования комплексной частицы из катиона металла M^{z+} и лигандов L может быть записано следующим образом:



Важной характеристикой лиганда, характеризующей его способность участвовать в образовании комплексной частицы, является дентатность. *Дентатностью* называется число донорных атомов (неподеленных электронных пар) лиганда, образующих координационные связи с центральным ионом.

Характеристикой комплексообразователя является *координационное число*, показывающее число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным ионом. Например, в комплексных ионах $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ координационное число иона серебра равно 2 и 4 соответственно, так как молекула NH_3 является монодентатным лигандом, а ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – бидентатным. Максимальное координационное число (МКЧ) для конкретного иона металла зависит от его природы и не зависит от лиганда. Наиболее часто встречаются координационные числа 6 и 4, реже – 2. Менее известны соединения с координационными числами 3 и 5. Характеристическое координационное число (ХКЧ) – число связей, образующихся между ионом металла и лигандами определенного типа, наоборот, зависит от природы лиганда. Например, у иона Fe^{3+} в хлоридных комплексах характеристическое координационное число равно 4, а в тиоцианатных – 6.

4.2. Типы комплексных соединений

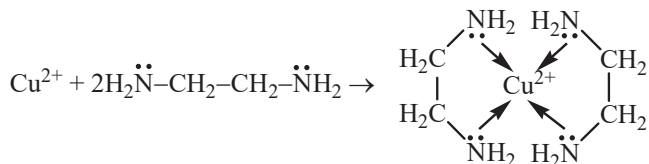
Существует несколько классификаций комплексных соединений. В зависимости от своего заряда комплексные частицы бывают анионными, катионными и незаряженными. В зависимости от числа атомов металла выделяют мооядерные и полиядерные комплексы. В зависимости от характера лигандов различают однороднолигандные и разнолигандные (смешаннолигандные) комплексы и т. д.

Среди комплексов, представляющих интерес для аналитической химии, различают комплексы с монодентатными и полидентатными лигандами.

Лиганды, образующие только одну координационную связь, называются монодентатными, а образующие несколько связей –

полидентатными. Типичными монодентатными лигандами являются нейтральные лиганды H_2O , NH_3 и др. Большую группу монодентатных лигандов составляют анионные лиганды. К ним относятся фторид (F^-)-, хлорид (Cl^-)-, бромид (Br^-)-, йодид (I^-)-, гидроксид (OH^-)-, цианид (CN^-)-ионы и т. д.

Полидентатным может быть лиганд, имеющий несколько донорных атомов, взаимное пространственное расположение которых благоприятствует образованию нескольких связей с одним центральным атомом. Полидентатные лиганды при взаимодействии с ионом металла обычно образуют координационные соединения, содержащие цикл – замкнутую группировку атомов. Например, в результате реакции



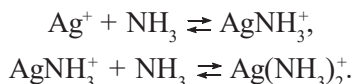
образующееся соединение содержит два пятичленных цикла.

Нередко в молекуле координационного соединения насчитываются два, три и большее число циклов. Координационные соединения, содержащие пяти- или шестичленные циклы, устойчивее, чем комплексы с аналогичными монодентатными лигандами. Так, аммиачные комплексы металлов менее устойчивы, чем комплексы этих металлов с этилендиамином, несмотря на то, что координированные частицы содержат одинаковое число атомов азота, связанных с ионом металла.

Итак, полидентатные лиганды образуют особенно устойчивые комплексы, охватывая ион металла словно клешней. Такие комплексы называются *хелатными* (от лат. *chelate* – клешня) или просто *хелатами*. Хелатные комплексы могут быть как нейтральными, так и положительно и отрицательно заряженными. Полидентатными лигандами являются преимущественно органические соединения.

4.3. Описание равновесия реакций комплексообразования

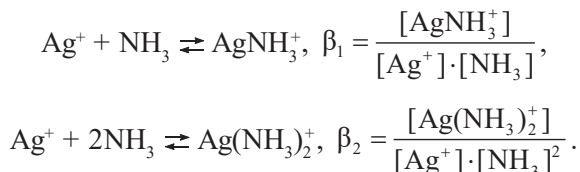
В преобладающем большинстве случаев образование комплексных соединений в растворах происходит ступенчато. Ионы металлов в растворах координируют молекулы растворителя, поэтому реакцию образования мооядерного комплексного соединения в растворе следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя во внутренней сфере на молекулы или ионы лиганда. Например, образование аммиачных комплексов серебра ($\text{ХКЧ} = 2$) может быть представлено в следующем виде:



В соответствии со следствием из закона действия масс эти процессы ступенчатого образования комплексов можно охарактеризовать набором соответствующих констант, называемых *ступенчатыми константами устойчивости* комплексных соединений:

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}, \\ K_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+] \cdot [\text{NH}_3]}.\end{aligned}$$

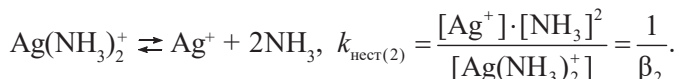
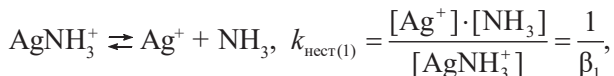
Реакции комплексообразования можно описать также суммарными равновесиями, константы которых называют *общими (суммарными) константами устойчивости* и обозначают β :



Общая константа устойчивости связана со ступенчатыми соотношением:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n.$$

Иногда устойчивость комплексов характеризуют *константами нестойкости*, т. е. величинами, обратными константам устойчивости, например:



Константы устойчивости используются в аналитической химии чаще, чем константы нестойкости.

4.4. Расчет равновесного состава раствора комплексного соединения

Процесс образования комплексов, содержащих в своем составе более одного лиганда, протекает ступенчато, поэтому в растворе наряду со свободными ионами металла и свободными лигандами будут присутствовать несколько видов комплексов, представляющих собой результат присоединения к иону металла разного числа лигандов.

Расчет равновесных концентраций любых частиц $[i]$ в растворах комплексных соединений проводят, используя формулу (2.8). Мольная доля иона металла или любой другой комплексной частицы в растворе может быть рассчитана, используя уравнение материального баланса, а также константы устойчивости комплексных частиц.

Пусть при взаимодействии иона металла M^{z+} и лиганда L образуются комплексы ML^{z+} , ML_2^{z+} , ..., ML_n^{z+} :



...



Эти равновесия могут быть охарактеризованы общими константами устойчивости:

$$\beta_1 = \frac{[ML^{z+}]}{[M^{z+}] \cdot [L]}, \quad (4.1)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2^{z+}]}{[M^{z+}] \cdot [L]^2}, \quad (4.2)$$

...

$$\beta_n = \frac{[ML_n^{z+}]}{[M^{z+}] \cdot [L]^n} \quad (4.3)$$

соответственно.

Уравнение материального баланса для ионов металла имеет следующий вид:

$$C_{M^{z+}} = [M^{z+}] + [ML^{z+}] + [ML_2^{z+}] + \dots + [ML_n^{z+}]. \quad (4.4)$$

Выразим равновесные концентрации всех комплексных частиц из выражений соответствующих констант устойчивости (4.1)–(4.3):

$$[ML^{z+}] = \beta_1 \cdot [M^{z+}] \cdot [L], \quad (4.5)$$

$$[ML_2^{z+}] = \beta_2 \cdot [M^{z+}] \cdot [L]^2, \quad (4.6)$$

...

$$[ML_n^{z+}] = \beta_n \cdot [M^{z+}] \cdot [L]^n. \quad (4.7)$$

Преобразуем уравнение материального баланса (4.4), используя формулы (4.5)–(4.7), следующим образом:

$$C_{M^{z+}} = [M^{z+}] + \beta_1 \cdot [M^{z+}] \cdot [L] + \beta_2 \cdot [M^{z+}] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [M^{z+}] \cdot [L]^n,$$

$$C_{M^{z+}} = [M^{z+}] (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n). \quad (4.8)$$

Для нахождения мольной доли ионов металла, не связанных в комплексы, необходимо поставить (4.8) в (2.8):

$$\begin{aligned}\alpha_0 = \alpha_{M^{z+}} &= \frac{[M^{z+}]}{C_{M^{z+}}} = \frac{[M^{z+}]}{[M^{z+}](1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n)} = \\ &= \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}.\end{aligned}\quad (4.9)$$

Аналогичным образом можно вывести формулы для расчета мольных долей других частиц, присутствующих в растворе, содержащем ионы металла и лиганд.

Итак,

$$\begin{aligned}\alpha_1 = \alpha_{ML^{z+}} &= \frac{[ML^{z+}]}{C_{M^{z+}}} = \frac{\beta_1 \cdot [M^{z+}] \cdot [L]}{[M^{z+}](1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n)} = \\ &= \frac{\beta_1 \cdot [L]}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n} = \beta_1 \cdot [L] \cdot \alpha_0,\end{aligned}\quad (4.10)$$

...

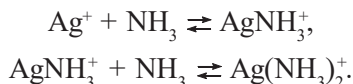
$$\begin{aligned}\alpha_n = \alpha_{ML_n^{z+}} &= \frac{[ML_n^{z+}]}{C_{M^{z+}}} = \frac{\beta_n \cdot [M^{z+}] \cdot [L]^n}{[M^{z+}](1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n)} = \\ &= \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n} = \beta_n \cdot [L]^n \cdot \alpha_0.\end{aligned}\quad (4.11)$$

Для упрощения расчетов равновесную концентрацию свободного лиганда принимают равной его исходной концентрации, если лиганд находится в большом избытке по отношению к иону металла.

Следует отметить, что сумма мольных долей всех металл-содержащих частиц в растворе должна быть равной 1, т. е. $\sum \alpha_i = 1$.

Пример 4.1. Рассчитайте равновесные концентрации всех частиц в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ серебра (I) и 1 моль/дм³ аммиака. Установите, какая частица преобладает в растворе.

Р е ш е н и е. В растворе, содержащем ионы серебра и аммиака, устанавливаются равновесия:



Таким образом, в данном растворе будут присутствовать следующие серебросодержащие частицы: Ag^+ , AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Из справочных таблиц: $\beta_1 = 2.09 \cdot 10^3$ и $\beta_2 = 1.70 \cdot 10^7$. Учитывая, что C_{NH_3} много больше C_{Ag^+} , полагаем $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 1$ моль/дм³. Рассчитаем мольные доли всех частиц и их равновесные концентрации в растворе:

$$\begin{aligned}\alpha_0 = \alpha_{\text{Ag}^+} &= \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \\ &= \frac{1}{1 + 2.09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1.70 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 5.88 \cdot 10^{-8};\end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha_0 \cdot C_{\text{Ag}^+} = 5.88 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 5.88 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\begin{aligned}\alpha_1 = \alpha_{\text{AgNH}_3^+} &= \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{C_{\text{Ag}^+}} = \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] \cdot \alpha_0 = \\ &= 2.09 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 5.88 \cdot 10^{-8} = 1.23 \cdot 10^{-4};\end{aligned}$$

$$[\text{AgNH}_3^+] = \alpha_1 \cdot C_{\text{Ag}^+} = 1.23 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 1.23 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\begin{aligned}\alpha_2 = \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{C_{\text{Ag}^+}} = \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot \alpha_0 = \\ &= 1.70 \cdot 10^7 \cdot 1^2 \cdot 5.88 \cdot 10^{-8} = 1;\end{aligned}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \alpha_2 \cdot C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Частицу, преобладающую в растворе, определяют, сравнивая численные значения мольных долей всех металлсодержащих частиц или их равновесных концентраций. Итак, в растворе доминирует частица $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

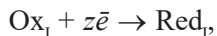
5. РАВНОВЕСИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окислительно-восстановительные реакции самые распространенные и играют большую роль в природе и технике. С ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессе коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям, происходит превращение химической энергии в электрическую.

5.1. Основные понятия

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Характерной особенностью реакций окисления – восстановления является переход электронов между реагирующими частицами.

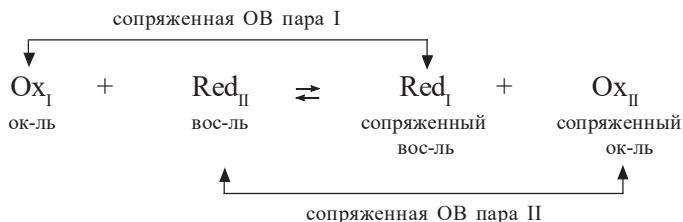
Процессы присоединения и отдачи электронов:



называются *восстановлением* и *окислением* соответственно. Соединение, принимающее электроны (акцептор электронов), называют *окислителем*, а отдающее электроны (донор электронов) – *восстановителем*. Восстановитель в процессе реакции окисляется, а окислитель – восстанавливается.

Совокупность окисленной и восстановленной форм вещества составляет сопряженную окислительно-восстановительную пару (например, $\text{Ox}_\text{I}/\text{Red}_\text{I}$, $\text{Ox}_\text{II}/\text{Red}_\text{II}$).

В любой окислительно-восстановительной реакции принимают участие две сопряженные окислительно-восстановительные пары, т. е. полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой: если есть донор электронов, должен быть акцептор. Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция:



Прослеживается аналогия между окислительно-восстановительными и кислотно-основными реакциями; только в первых переносится электрон, а во вторых – протон.

Поскольку в процессе окислительно-восстановительной реакции происходит перераспределение электронов между реагирующими веществами, то число электронов, отданных восстановителем, обязательно должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Это всегда следует учитывать при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

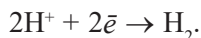
Способность отдавать и принимать электроны у разных веществ, как и способность отдавать и принимать протоны, различна. Чем легче частица отдает электроны, тем более сильным восстановителем она является и, напротив, способность к присоединению электронов указывает на активность окислителя.

Для количественной оценки способности веществ отдавать и принимать электроны используют электродные потенциалы. Это возможно потому, что процессы окисления и восстановления можно разделить в пространстве и при переносе электронов возникает электрический ток. Следовательно, энергию химической реакции

можно преобразовать в электрическую. Практически такое преобразование осуществляется в гальваническом элементе.

Электродный потенциал – это разность потенциалов, которая возникает на границе «металл – раствор» в результате разделения зарядов.

Абсолютную величину электродного потенциала индивидуального электрода непосредственно измерить невозможно. Однако относительные характеристики пар (потенциалы электродов или электродные потенциалы) можно легко получить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандарт. В качестве такого электрода по международному соглашению выбран *стандартный водородный электрод* (СВЭ). Это электрод из платины, покрытый платиновой чернью (мелкодисперсной платиной), омываемый газообразным водородом при давлении 1 атм и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Между водородом, растворенным в платине, и гидратированными ионами водорода, находящимися в растворе, устанавливается равновесие:



Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю.

Если составить гальванический элемент из электрода, на котором протекает в стандартных условиях интересующая нас полуреакция, и стандартного водородного электрода, то ЭДС такого гальванического элемента будет равна стандартному электродному потенциалу данной реакции.

Стандартный (нормальный) электродный потенциал – это равновесный потенциал электрода, измеренный относительно СВЭ, при условии, что активности всех реагентов и продуктов реакции равны единице. Стандартные потенциалы обозначают символом $E^0_{\text{Ox/Red}}$. В настоящее время величину электродного потенциала полуреакции принято относить к процессу восстановления окисленной формы (иначе говоря, используются восстановительные потенциалы). Значения стандартных потенциалов для многих окис-

лительно-восстановительных систем можно найти в справочных таблицах. Так, например, значения стандартных потенциалов для полуреакций



и

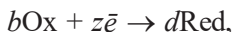


равны $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.345$ В и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.764$ В соответственно.

Следует подчеркнуть, что стандартные потенциалы относятся к системе из двух частиц, представляющих окисленную и восстановленную формы данного вещества, а не к какому-либо элементу или иону.

Стандартный потенциал системы является объективной характеристикой «силы» данного окислителя или восстановителя. Чем больше $E_{\text{Ox/Red}}^0$, тем более сильным окислителем является окисленная форма Ох вещества и более слабым восстановителем его восстановленная форма Red.

Изменение условий, в которых протекает полуреакция



приводит к изменению величины электродного потенциала. Влияние активности компонентов, участвующих в этом процессе, и температуры на величину потенциала описывается *уравнением Нернста*:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^b}{a_{\text{Red}}^d}, \quad (5.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; T – абсолютная температура, К; z – число электронов, участвующих в полуреакции; F – постоянная Фарадея, $96\,485$ Кл; $E_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный электродный потенциал, В; a_{Ox} и a_{Red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества.

Если постоянные величины объединить в одну константу, а натуральный логарифм заменить десятичным, используя модуль

перехода 2.3026, то при 25 °С уравнение (5.1) будет иметь следующий вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^b}{a_{\text{Red}}^d}. \quad (5.2)$$

Обычно соотношение активностей близко к отношению концентраций, если не происходит каких-либо побочных процессов, нарушающих их. Тогда под знаком логарифма можно записать равновесные концентрации соответствующих частиц:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]^b}{[\text{Red}]^d}. \quad (5.3)$$

В таком виде уравнение Нернста удобно использовать для решения различных практических задач.

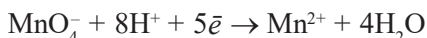
5.2. Влияние химических взаимодействий на потенциал

Окислительно-восстановительный потенциал сопряженной пары зависит от природы реагентов и растворителя, концентрации реагентов, температуры, а также от присутствия в растворе других веществ, способных взаимодействовать с окисленной или восстановленной формой.

Рассмотрим влияние химических взаимодействий на значение окислительно-восстановительных потенциалов.

Влияние кислотности раствора

Величина pH раствора непосредственно влияет на значение потенциала полуреакции тогда, когда в реакции участвуют ионы водорода. Изменение концентрации H⁺- или OH⁻-ионов вызывает изменение потенциала так же, как изменение концентрации других ионов, входящих в уравнение полуреакции, и передается уравнением Нернста. Например, в полуреакции



непосредственно участвуют ионы водорода, поэтому потенциал этой полуреакции

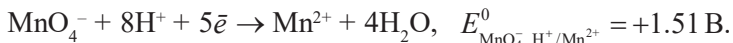
$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

существенно зависит от значения рН среды. Здесь равновесная концентрация воды, как обычно, не указана, поскольку она постоянна.

Увеличение концентрации ионов водорода (уменьшение значения рН) при восстановлении сложных кислородсодержащих ионов приводит к возрастанию окислительного потенциала данной системы, т. е. способствует усилению их окислительной способности.

Пример 5.1. Рассчитайте потенциал платинового электрода в растворе, содержащем $[\text{MnO}_4^-] = 0.2$ моль/дм³, $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1$ моль/дм³ и имеющем рН: а) 1 и б) 5.

Р е ш е н и е. Записываем уравнение соответствующей полуреакции и находим значение стандартного электродного потенциала:



Записываем для полуреакции уравнение Нернста

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

и подставляем численные значения стандартного потенциала и концентраций реагентов:

$$\text{а) } E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.2 \cdot (10^{-1})^8}{0.1} = 1.419 \text{ В;}$$

$$\text{б) } E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.2 \cdot (10^{-5})^8}{0.1} = 1.042 \text{ В.}$$

Полученные численные значения подтверждают то, что при увеличении кислотности (уменьшении значения рН) происходит увеличение окислительной способности.

Влияние комплексообразования

Окисленная или восстановленная (или обе) формы системы могут участвовать в образовании комплексных соединений с ионами, присутствующими в растворе. Это приводит к изменению величины электродного потенциала. Например, в полуреакции



принимают участие ионы Ni^{2+} , способные образовывать комплексные соединения с молекулами аммиака

$$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}, \quad \beta_6 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}, \quad (5.4)$$

поэтому потенциал этой реакции

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}] \quad (5.5)$$

существенно зависит от концентрации аммиака в растворе.

Выражая $[\text{Ni}^{2+}]$ из общей константы устойчивости соответствующего аммиачного комплекса (5.4)

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{\beta_6 \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

и подставляя в уравнение Нернста (5.5), получим

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{\beta_6 \cdot [\text{NH}_3]^6}.$$

Образование комплекса с окисленной формой вызывает резкое снижение потенциала системы. Связывание же восстановленной формы в комплекс повышает потенциал системы. Чем выше устойчивость комплекса, тем больше изменяется потенциал.

Пример 5.2. Рассчитайте потенциал никелевого электрода в растворе, содержащем 0.1 моль/дм³ хлорида никеля и 2 моль/дм³ аммиака.

Р е ш е н и е. Записываем уравнение соответствующей полуреакции и находим значение стандартного потенциала:



Поскольку концентрация аммиака существенно больше концентрации ионов никеля (II), то в растворе преимущественно будут присутствовать комплексы состава $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, равновесная концентрация которых будет равна общей концентрации хлорида никеля (II).

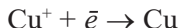
Записываем для полуреакции уравнение Нернста с учетом комплексообразования и подставляем численные значения стандартного потенциала, константы устойчивости и концентраций реагентов

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{\beta_6 \cdot [\text{NH}_3]^6} = \\ &= -0.228 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.1}{10^{8.01} \cdot 2^6} = -0.547 \text{ В.} \end{aligned}$$

Влияние образования малорастворимых соединений

Образование малорастворимых соединений приводит к уменьшению концентрации окисленной или восстановленной формы и, следовательно, к изменению величины электродного потенциала.

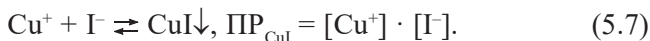
Например, уравнение Нернста для полуреакции



имеет вид

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg [\text{Cu}^+]. \quad (5.6)$$

В присутствии I^- -ионов окисленная форма Cu^+ будет образовывать малорастворимое соединение:



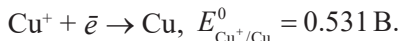
Выражая $[Cu^+]$ из произведения растворимости (5.7) и подставляя в уравнение Нернста (5.6), получим

$$E_{Cu^+/Cu} = E_{Cu^+/Cu}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{IP_{CuI}}{[I^-]}.$$

Образование малорастворимого соединения с участием восстановленной формы повышает, а с участием окисленной формы понижает потенциал системы.

Пример 5.3. Рассчитайте потенциал медного электрода, погруженного в 0.03 моль/дм³ раствор йодида калия, насыщенного йодидом меди (I).

Решение. Записываем уравнение соответствующей полуреакции и находим значение стандартного потенциала:



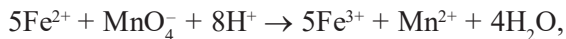
Записываем для полуреакции уравнение Нернста с учетом образования малорастворимого соединения CuI и подставляем численные значения стандартного потенциала, произведения растворимости и концентраций реагентов:

$$\begin{aligned} E_{Cu^+/Cu} &= E_{Cu^+/Cu}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{IP_{CuI}}{[I^-]} = \\ &= 0.531 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{1.1 \cdot 10^{-12}}{0.03} = -0.085 \text{ В.} \end{aligned}$$

5.3. Константа равновесия и направление окислительно-восстановительных реакций

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции также может быть использована для оценки способности одного вещества отдавать электроны другому.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию взаимодействия соли железа (II) с перманганат-ионами



состоящую из полуреакций:



Концентрационная константа равновесия этой реакции в соответствии со следствием из закона действия масс описывается формулой

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}. \quad (5.8)$$

В состоянии равновесия потенциалы обеих пар равны:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}. \quad (5.9)$$

Окислительно-восстановительные потенциалы пар, участвующих в реакции, определяются уравнением Нернста (при 25 °С):

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}, \quad (5.10)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}. \quad (5.11)$$

Подставляем в соотношение (5.9) уравнения (5.10) и (5.11):

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Преобразуя это равенство, получаем

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{0.059}{1.5} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}.$$

Сравнение с (5.8) показывает, что под знаком логарифма находится выражение константы равновесия, поэтому можно записать

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{\left(E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0\right) \cdot 5}{0.059}. \quad (5.12)$$

Подставляя значения стандартных электродных потенциалов для соответствующих полуреакций, получаем

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{(1.51 - 0.771) \cdot 5}{0.059} = 62.63;$$

$$K_{\text{равн}} = 10^{62.63} = 4.26 \cdot 10^{62}.$$

В общем виде формула (5.12) может быть записана следующим образом:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{\left(E_{\text{ок-ль}}^0 - E_{\text{в-ль}}^0\right) \cdot n}{0.059}, \quad (5.13)$$

где $E_{\text{ок-ль}}^0$ и $E_{\text{в-ль}}^0$ — стандартные потенциалы пар, выступающих в данной реакции в качестве окислителя и восстановителя соответственно; n — число электронов, участвующих в реакции.

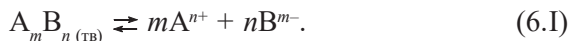
Величина этой константы определяет направление и глубину протекания окислительно-восстановительной реакции в заданных условиях. Положительное значение $\lg K_{\text{равн}}$ (т. е. $K_{\text{равн}} > 1$) свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции в прямом направлении. Большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что соответствующая реакция протекает практически до конца. Если $\lg K_{\text{равн}} < 0$ (т. е. $0 < K_{\text{равн}} < 1$), то это свидетельствует о невозможности протекания реакции в прямом направлении (справа налево), т. е. реакция имеет тенденцию идти в противоположном направлении.

6. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «ОСАДОК – РАСТВОР»

Реакции образования осадков – труднорастворимых соединений – применяют в аналитической химии для разделения ионов, а также для обнаружения в качественном анализе и для гравиметрического и титриметрического осадительного определения в количественном анализе.

6.1. Произведение растворимости и растворимость

Особенность реакций осаждения заключается в том, что в результате реакции образуется новая фаза – твердое вещество и возникает гетерогенная система «раствор \rightleftharpoons осадок». В случае, если труднорастворимое соединение распадается на катионы и анионы, то между осадком малорастворимого соединения и его насыщенным раствором устанавливается равновесие:



К такой системе применимо следствие из закона действия масс, в соответствии с которым константа равновесия этой реакции равна

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]}. \quad (6.1)$$

Равновесная концентрация твердого соединения постоянная, поэтому она может быть включена в константу:

$$K^0 = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = \text{ПР}_{A_m B_n}. \quad (6.2)$$

Полученная таким образом константа равновесия называется *концентрационным произведением растворимости*.

Из уравнения (6.2) следует *правило произведения растворимости*: в насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная для данного растворителя, температуры, давления.

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше ПР, тем больше растворимость.

Растворимостью называется общая концентрация вещества в его насыщенном растворе. Таким образом, растворимость складывается из концентраций всех форм, в которых данное вещество присутствует в растворе. Такими формами могут быть сольватированные ионы A^{n+} и B^{m-} , продукты их побочных реакций и разнообразные ассоциаты, включая нейтральные частицы $A_m B_n$.

Растворимость малорастворимого соединения $A_m B_n$ связана с его произведением растворимости простым соотношением. Пусть растворимость этого соединения равна S моль/дм³, т. е. в 1 дм³ раствора перешло S моль $A_m B_n$. Тогда концентрации ионов A^{n+} и B^{m-} составляют, соответственно, mS и nS моль/дм³:

$$\begin{array}{ccc} A_m B_n \text{ (тв)} & \rightleftharpoons & mA^{n+} + nB^{m-} \\ S & & mS \quad nS \\ \text{моль/дм}^3 & & \text{моль/дм}^3 \quad \text{моль/дм}^3 \end{array}$$

Подставляя эти величины в выражение произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{A_m B_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}.$$

Отсюда молярная растворимость может быть рассчитана по формуле

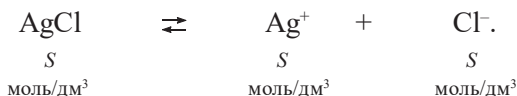
$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (6.3)$$

Формула (6.3) справедлива для расчета молярной растворимости любых реальных систем, если ионная сила раствора весьма мала, т. е. $f_{A^{n+}} = f_{B^{m-}} = 1$.

Соотношение (6.3) позволяет рассчитать не только растворимость по значению ПР, но и, наоборот, рассчитать ПР, если известна растворимость.

Пример 6.1. Рассчитайте растворимость хлорида серебра, если $\text{ПР} = 1.78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. В насыщенном водном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие:



Поскольку в растворе не протекают конкурирующие реакции и можно принять ионную силу, создаваемую ионами осадка, равной нулю, то расчет растворимости можно проводить через концентрационное произведение растворимости. В насыщенном растворе растворимость соединения AgCl составляет S моль/дм³, и концентрации ионов в этом растворе будут равны $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$ моль/дм³. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

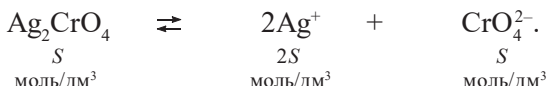
$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2.$$

Выражаем молярную растворимость

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1.78 \cdot 10^{-10}} = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 6.2. Рассчитайте растворимость хромата серебра, если $\text{ПР} = 1.1 \cdot 10^{-12}$.

Решение. В насыщенном водном растворе хромата серебра устанавливается следующее равновесие:



Поскольку в растворе не протекают конкурирующие реакции и можно принять ионную силу, создаваемую ионами осадка, равной нулю, то расчет растворимости проводят через концентрационное

произведение растворимости. В насыщенном растворе растворимость соединения Ag_2CrO_4 составляет S моль/дм³ и концентрации ионов в этом растворе будут равны $[\text{Ag}^+] = 2S$ и $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$ моль/дм³. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3.$$

Выражаем молярную растворимость

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6.50 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

6.2. Сравнение растворимостей труднорастворимых соединений

Растворимость труднорастворимых соединений можно сравнивать как по величине S (моль/дм³), так и по величине ПР.

Значение ПР используют для сравнения растворимостей однотипных труднорастворимых соединений. Так, сульфат бария BaSO_4 менее растворим, чем сульфат кальция CaSO_4 , так как $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$, а $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2.5 \cdot 10^{-5}$.

Сравнение растворимости по величине ПР нельзя проводить для неоднотипных соединений, дающих при диссоциации разное число ионов в растворе. В этом случае используют величину растворимости. Так, $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1.78 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-12}$, т. е. $\text{ПР}_{\text{AgCl}} > \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$. Однако $S_{\text{AgCl}} = 1.33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (см. пример 6.1), $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 6.50 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (см. пример 6.2), т. е. растворимость хромата серебра больше, чем хлорида серебра.

6.3. Факторы, влияющие на растворимость осадков

На растворимость веществ оказывает влияние не только природа растворителя, температура, давление, но и наличие в растворе других веществ, способных изменять ионную силу раствора и взаимодействовать с ионами осадка.

Влияние посторонних электролитов (солевой эффект)

Присутствие в среде формирования осадка посторонних сильных электролитов вызывает изменение ионной силы раствора. В этом случае растворимость осадков вычисляют из значения произведения активностей, которое для соединения $A_m B_n$ имеет следующий вид:

$$ПР_a = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n. \quad (6.4)$$

Активность ионов связана с их концентрациями соотношением (2.6). Принимая во внимание, что концентрации ионов A^{n+} и B^{m-} в насыщенном растворе труднорастворимого соединения $A_m B_n$, имеющего растворимость S моль/дм³, составляют, соответственно, mS и nS моль/дм³, выражение для произведения активностей может быть изменено следующим образом:

$$\begin{aligned} ПР_a &= a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n = [A^{n+}]^m \cdot f_{A^{n+}}^m \cdot [B^{m-}]^n \cdot f_{B^{m-}}^n = \\ &= (mS)^m \cdot f_{A^{n+}}^m \cdot (nS)^n \cdot f_{B^{m-}}^n = m^m \cdot n^n \cdot f_{A^{n+}}^m \cdot f_{B^{m-}}^n \cdot S^{m+n}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Таким образом, растворимость в присутствии посторонних сильных электролитов рассчитывается по формуле

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ПР_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n \cdot f_{A^{n+}}^m \cdot f_{B^{m-}}^n}}. \quad (6.6)$$

Коэффициенты активностей ионов A^{n+} и B^{m-} находят по справочным таблицам при значении ионной силы раствора, рассчитываемом по формуле (2.7).

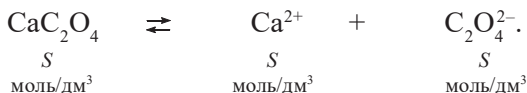
Увеличение концентрации постороннего сильного электролита в растворе малорастворимого соединения увеличивает ионную силу раствора, что приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов осадка и, как следствие, к увеличению растворимости осадка. Эффект увеличения растворимости, обусловленный увеличением ионной силы, называется *солевым эффектом*. На практике влияние ионной силы сказывается обычно гораздо слабее, чем протекание побочных реакций и влияние одноименного иона.

Пример 6.3. Рассчитайте растворимость оксалата кальция в 0.01 моль/дм³ растворе нитрата калия и сравните с растворимостью в воде.

Решение. Присутствие в среде образования малорастворимого соединения постороннего сильного электролита изменяет ионную силу раствора, которая равна

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i \cdot z_i^2) = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + C_{NO_3^-} \cdot z_{NO_3^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0.01 \cdot 1^2 + 0.01 \cdot (-1)^2) = 0.01 \text{ моль/дм}^3.\end{aligned}$$

В насыщенном водном растворе оксалата кальция устанавливается равновесие



Поскольку ионную силу, создаваемую ионами осадка, нельзя принять равной нулю, то расчет растворимости следует проводить через произведение активностей. В насыщенном растворе растворимость соединения CaC_2O_4 составляет S моль/дм³, и концентрации ионов в этом растворе будут равны $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S$ моль/дм³. Подставляя эти значения в выражение произведения активностей, получаем

$$\begin{aligned}\Pi P_a &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \\ &= S \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot S \cdot f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot S^2.\end{aligned}$$

Выражаем молярную растворимость

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}}.$$

Коэффициенты активностей ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ при расчетном значении ионной силы $\mu = 0.01$ моль/дм³ находим по справочным таблицам: $f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.675$, $f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0.662$. Тогда

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\frac{2.3 \cdot 10^{-9}}{0.675 \cdot 0.662}} = 7.17 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Растворимость оксалата кальция в его насыщенном водном растворе, рассчитанная при $\mu = 0$ моль/дм³ ($f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1$) и пренебрежении конкурирующими реакциями, равна

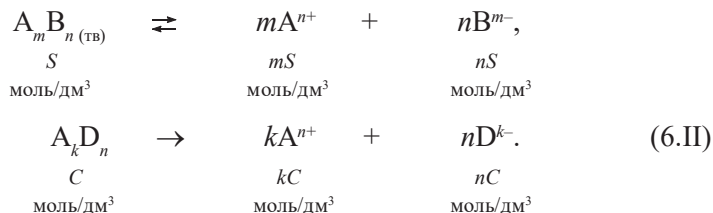
$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \sqrt{2.3 \cdot 10^{-9}} = 4.80 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Увеличение растворимости оксалата кальция в присутствии KNO_3 обусловлено электростатическими взаимодействиями ионов кальция и оксалата с ионами калия и нитрата.

Влияние одноименного иона

Оценивая растворимость в присутствии одноименного иона, влиянием ионной силы, как правило, пренебрегают, хотя при необходимости ее можно учесть, рассчитав реальное произведение растворимости.

В насыщенном водном растворе $A_m B_n$ в присутствии постороннего сильного электролита, содержащего одноименный с осадком ион, например, A^{n+} , устанавливаются равновесия:



Поскольку в растворе не протекают конкурирующие реакции и можно принять ионную силу, создаваемую ионами осадка, равной нулю, то расчет растворимости можно проводить через концентрационное произведение растворимости. Пусть концентрация постороннего сильного электролита $A_k D_n$, присутствующего в среде формирования осадка $A_m B_n$ и имеющего одноименный с осадком ион A^{n+} , равна C моль/дм³. Тогда равновесные концентрации ионов в этом растворе будут равны $[A^{n+}] = mS + kC$ и $[B^{m-}] = nS$ моль/дм³. Поскольку концентрация ионов A^{n+} , поступающих из осадка, ничтожно мала по сравнению с концентрацией kC , то $[A^{n+}] = kC$. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (kC)^m \cdot (nS)^n.$$

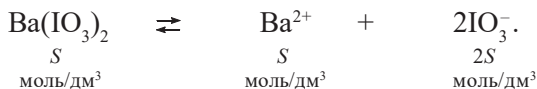
Отсюда молярная растворимость равна

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[n]{\frac{\text{ПР}_{A_mB_n}}{n^n \cdot (kC)^m}}. \quad (6.7)$$

Таким образом, увеличение концентрации одноименного иона приводит к уменьшению растворимости. Это явление называют *эффектом одноименного иона*, им широко пользуются в гравиметрическом анализе для количественного осаждения малорастворимых соединений. Однако при очень большом избытке одноименного иона может наблюдаться повышение растворимости осадка, во-первых, вследствие солевого эффекта, во-вторых, из-за химических взаимодействий с образованием растворимых комплексных соединений.

Пример 6.4. Сравните растворимость йодата бария в воде и в 0.1 моль/дм³ растворе йодата натрия.

Решение. В насыщенном водном растворе йодата бария устанавливается равновесие



Поскольку в растворе не протекают конкурирующие реакции и можно принять ионную силу, создаваемую ионами осадка, равной нулю, то расчет растворимости проводят через концентрационное произведение растворимости. В насыщенном растворе растворимость соединения $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ составляет S моль/дм³ и концентрации ионов в этом растворе будут равны $[\text{Ba}^{2+}] = S$ и $[\text{IO}_3^-] = 2S$ моль/дм³. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3.$$

Выражаем молярную растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в воде:

$$S_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 7.21 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

В насыщенном растворе йодата бария в присутствии йодата натрия концентрация ионов бария будет равна растворимости соединения $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, т. е. $[\text{Ba}^{2+}] = S$ моль/дм³. Концентрация йодат-ионов в этом растворе будет определяться концентрацией этих ионов, которые образуются в результате диссоциации йодата бария и йодата натрия, т. е. $[\text{IO}_3^-] = 2S + C_{\text{NaIO}_3}$. Поскольку концентрация йодат-ионов, поступающих из осадка, ничтожно мала по сравнению с концентрацией ионов, образующихся из йодата натрия, то первым слагаемым можно пренебречь. Тогда $[\text{IO}_3^-] = C_{\text{NaIO}_3}$. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = S \cdot (C_{\text{NaIO}_3})^2.$$

Выражаем молярную растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в 0.1 моль/дм³ растворе NaIO_3 :

$$S_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = \frac{\text{ПР}_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2}}{(C_{\text{NaIO}_3})^2} = \frac{1.5 \cdot 10^{-9}}{(0.1)^2} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

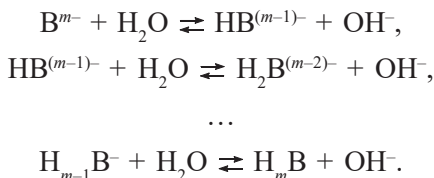
Сравнивая это значение с растворимостью йодата бария в воде, видно, что растворимость уменьшилась на два порядка.

Влияние конкурирующих реакций

Ионы осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора: ионами водорода, гидроксид-ионами, собственными ионами, посторонними веществами. Общая растворимость осадка в этих случаях складывается из концентраций всех форм, которые образуют его катион и анион. Так, анион осадка $A_m B_n$ может протонироваться, а катион – образовывать комплексы с лигандом L. В результате этих конкурирующих взаимодействий концентрации катиона A^{n+} и аниона B^{m-} в растворе уменьшаются. Характеристикой полноты протекания конкурирующих реакций является величина, называемая мольной долей α_i (2.8).

А. Влияние кислотности раствора на растворимость осадков

Кислотность раствора оказывает влияние на растворимость таких соединений, которые образованы анионами слабых кислот. В насыщенных растворах этих соединений наряду с реакцией (6.I) протекают конкурирующие реакции протонирования аниона:



Равновесная концентрация катиона A^{n+} в насыщенном растворе труднорастворимого соединения $A_m B_n$, имеющего растворимость S моль/дм³, составляет mS моль/дм³, а равновесная концентрация аниона B^{m-} , с учетом его участия в конкурирующих процессах, будет рассчитываться через мольную долю, характеризующую глубину протекания конкурирующих реакций, по формуле

$$[B^{m-}] = \alpha_m \cdot C_{B^{m-}},$$

где α_m – мольная доля аниона B^{m-} ; $C_{B^{m-}}$ – общая концентрация аниона B^{m-} в растворе, равная nS моль/дм³. С учетом этого выражение для произведения растворимости может быть изменено следующим образом:

$$ПР_{A_m B_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (\alpha_m \cdot nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot \alpha_m^n \cdot S^{m+n}.$$

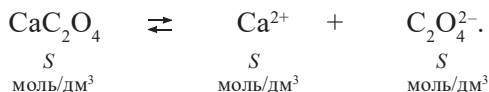
Отсюда молярная растворимость равна

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_mB_n}}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha_m^n}}. \quad (6.8)$$

Увеличение кислотности раствора приводит к повышению растворимости соединения вплоть до его растворения.

Пример 6.5. Сравните растворимость оксалата кальция в воде и при значении pH 3.0.

Р е ш е н и е. В насыщенном водном растворе оксалата кальция устанавливается равновесие:



Поскольку в растворе не протекают конкурирующие реакции и можно принять ионную силу, создаваемую ионами осадка, равной нулю, то расчет растворимости проводят через концентрационное произведение растворимости. В насыщенном растворе растворимость соединения CaC_2O_4 составляет S моль/дм³ и концентрации ионов в этом растворе будут равны $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S$ моль/дм³. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2.$$

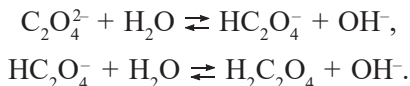
Выражаем молярную растворимость CaC_2O_4 в воде

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \sqrt{2.3 \cdot 10^{-9}} = 4.80 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

В насыщенном растворе оксалата кальция, имеющем значение pH 3.0, равновесная концентрация ионов кальция будет равна растворимости соединения CaC_2O_4 , т. е. $[\text{Ca}^{2+}] = S$ моль/дм³. Равновесная концентрация оксалат-ионов в этом растворе будет определяться соотношением

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_2 \cdot C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}},$$

так как в кислой среде протекают конкурирующие реакции протонирования аниона соли:



Общая концентрация оксалат-ионов в растворе будет равна растворимости оксалата кальция. Таким образом, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_2 \cdot S$, где α_2 – мольная доля оксалат-ионов в растворе, рассчитываемая по формуле

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \alpha_2 &= \frac{k_{a_1} \cdot k_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{a_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{a_1} \cdot k_{a_2}} = \\ &= \frac{5.6 \cdot 10^{-2} \cdot 5.4 \cdot 10^{-5}}{(1 \cdot 10^{-3})^2 + 5.6 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 5.6 \cdot 10^{-2} \cdot 5.4 \cdot 10^{-5}} = 0.05.\end{aligned}$$

Подставляя значения равновесных концентраций ионов, образующих малорастворимое соединение, в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot \alpha_2 \cdot S = \alpha_2 \cdot S^2.$$

Выражаем молярную растворимость

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{\alpha_2}} = \sqrt{\frac{2.3 \cdot 10^{-9}}{0.05}} = 2.14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Итак, при повышении кислотности растворимость увеличивается.

Б. Влияние комплексообразования на растворимость осадков

Реакции комплексообразования оказывают влияние на растворимость тех соединений, катионы которого способны образовывать комплексные соединения с лигандами, присутствующими в растворе.

Итак, в насыщенных растворах этих соединений наряду с реакцией (6.1) протекают конкурирующие реакции комплексообразования:



...



Равновесная концентрация аниона B^{m-} в насыщенном растворе труднорастворимого соединения $A_m B_n$, имеющего растворимость S моль/дм³, составляет nS моль/дм³. Равновесная концентрация катиона A^{n+} с учетом его участия в конкурирующих процессах комплексообразования будет рассчитываться через мольную долю, характеризующую глубину протекания конкурирующих реакций, по формуле

$$[A^{n+}] = \alpha_0 \cdot C_{A^{n+}},$$

где α_0 – мольная доля катиона A^{n+} ; $C_{A^{n+}}$ – общая концентрация катиона A^{n+} в растворе, равная mS моль/дм³. С учетом этого выражение для произведения растворимости может быть изменено следующим образом:

$$ПР_{A_m B_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (\alpha_0 \cdot mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot \alpha_0^m \cdot S^{m+n}.$$

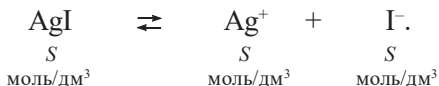
Отсюда молярная растворимость равна

$$S_{A_m B_n} = {}^{m+n}\sqrt{\frac{ПР_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha_0^m}}. \quad (6.9)$$

Таким образом, присутствие комплексообразователя в растворе также приводит к повышению растворимости соединения вплоть до его растворения.

Пример 6.6. Сравните растворимость йодида серебра в воде и 1 моль/дм³ растворе аммиака.

Р е ш е н и е. В насыщенном водном растворе йодида серебра устанавливается равновесие:



Поскольку в растворе не протекают конкурирующие реакции и можно принять ионную силу, создаваемую ионами осадка, равной нулю, то расчет растворимости можно проводить через концентрационное произведение растворимости. В насыщенном растворе растворимость соединения AgI составляет S моль/дм³, и концентрации ионов в этом растворе будут равны $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = S$ моль/дм³. Подставляя эти значения в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = S \cdot S = S^2.$$

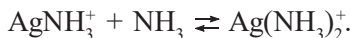
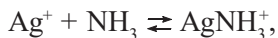
Выражаем и рассчитываем молярную растворимость AgI в воде:

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgI}}} = \sqrt{8.3 \cdot 10^{-17}} = 9.11 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

В насыщенном растворе йодида серебра, содержащем аммиак, равновесная концентрация йодид-ионов будет равна растворимости соединения AgI, т. е. $[\text{I}^-] = S$ моль/дм³. Равновесная концентрация ионов серебра в этом растворе будет определяться соотношением

$$[\text{Ag}^+] = \alpha_0 \cdot C_{\text{Ag}^+},$$

так как в присутствии аммиака протекают конкурирующие реакции комплексообразования:



Общая концентрация ионов серебра в растворе будет равна растворимости йодида серебра. Таким образом, $[\text{Ag}^+] = \alpha_0 \cdot S$, где α_0 – мольная доля ионов серебра в растворе, рассчитываемая по формуле

$$\alpha_0 = \alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Учитывая, что C_{NH_3} много больше C_{Ag^+} , $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 1 \text{ моль/дм}^3$ и

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 2.09 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1.70 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 5.88 \cdot 10^{-8}.$$

Подставляя значения равновесных концентраций ионов, образующих малорастворимое соединение, в выражение концентрационного произведения растворимости, получаем

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = \alpha_0 \cdot S \cdot S = \alpha_0 \cdot S^2.$$

Выражаем молярную растворимость AgI в 1 моль/дм³ растворе аммиака

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{AgI}}}{\alpha_0}} = \sqrt{\frac{8.3 \cdot 10^{-17}}{5.88 \cdot 10^{-8}}} = 3.76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, за счет реакций комплексообразования растворимость осадка увеличивается.

Итак, наличие конкурирующих реакций всегда ведет к повышению растворимости вплоть до полного растворения осадка. Регулированием значения pH и концентрации лиганда удастся подобрать условия растворения, осаждения, разделения и предотвращения осаждения веществ.

6.4. Условия образования и растворения осадков

Особенность реакций осаждения заключается в том, что в результате образуется новая фаза – твердое вещество и возникает гетерогенная система. Если труднорастворимое соединение распадается на катионы и анионы, то между твердой фазой и раствором устанавливается подвижное равновесие (6.1), которое может быть охарактеризовано величиной константы равновесия – произведением растворимости (6.2).

Осадок малорастворимого электролита образуется в том случае, когда раствор становится пересыщенным относительно данного малорастворимого соединения. Из ненасыщенных растворов осадки не выделяются, происходит растворение твердой фазы.

Степень насыщенности растворов труднорастворимых электролитов при определенной температуре характеризуется величиной произведения концентраций ионов, которое называется *ионным произведением* (ИП). В насыщенном растворе малорастворимого соединения ионное произведение является постоянной величиной, равной значению произведения растворимости, т. е. система находится в равновесии. Если ионное произведение превысит величину ПР, раствор становится пересыщенным и наблюдается выпадение осадка. Если произведение концентраций ионов труднорастворимого соединения (ионное произведение) меньше его произведения растворимости, раствор является ненасыщенным и твердая фаза будет переходить в раствор, т. е. растворяться.

Итак, в практике химического анализа произведение растворимости показывает не только способность труднорастворимого электролита растворяться в воде при данной температуре, но и позволяет предвидеть условия образования и растворения осадков.

Пример 6.7. Образуется ли осадок при добавлении к 20.0 см³ 0.005 моль/дм³ раствора сульфата железа (III) 10.0 см³ 0.5 моль/дм³ раствора аммиака?

Р е ш е н и е. Взаимодействие растворов сульфата железа (III) и аммиака протекает по уравнению



и может сопровождаться образованием малорастворимого гидроксида железа (III), если ионное произведение для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превысит его произведение растворимости, т. е.

$$\text{ИП}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 > \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}.$$

При смешении растворов происходит увеличение объема, что приводит к уменьшению концентраций реагирующих веществ. Концентрация сульфата железа (III) в растворе после смешения может быть рассчитана следующим образом:

$$C'_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{(C \cdot V)_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{V_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + V_{\text{NH}_3}} = \frac{20.0 \cdot 0.005}{20.0 + 10.0} = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

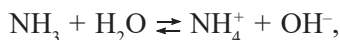
Равновесная концентрация ионов железа (III) в растворе связана с концентрацией сульфата железа (III) соотношением

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2C'_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 6.66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрация аммиака в растворе после смешения может быть рассчитана по формуле

$$C'_{\text{NH}_3} = \frac{(C \cdot V)_{\text{NH}_3}}{V_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} + V_{\text{NH}_3}} = \frac{10.0 \cdot 0.5}{20.0 + 10.0} = 0.1667 \text{ моль/дм}^3.$$

Для вычисления концентрации гидроксид-ионов необходимо использовать константу основности равновесия



т. е.

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

Приняв во внимание, что $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ и $[\text{NH}_3] = C'_{\text{NH}_3}$, концентрация гидроксид-ионов в полученном растворе равна

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot C'_{\text{NH}_3}} = \sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1667} = 1.71 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

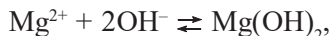
Рассчитанные значения $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{OH}^-]$ используем для вычисления ионного произведения:

$$\begin{aligned} \text{ИП}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} &= [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = \\ &= 6.66 \cdot 10^{-3} \cdot (1.71 \cdot 10^{-3})^3 = 3.28 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Полученное значение ИП больше, чем произведение растворимости гидроксида железа (III) ($6.3 \cdot 10^{-38}$). Это свидетельствует о том, что раствор является пересыщенным и будет образовываться осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Пример 6.8. Рассчитайте значение pH начала осаждения гидроксида магния из 0.010 моль/дм^3 раствора хлорида магния при добавлении раствора гидроксида натрия.

Р е ш е н и е. Образование осадка описывается ионным уравнением



и для него выполняется условие

$$\text{ИП}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6.0 \cdot 10^{-10}.$$

В момент начала образования осадка равновесную концентрацию ионов магния полагают равной концентрации хлорида магния, и тогда, исходя из выражения для произведения растворимости, получаем

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{C_{\text{MgCl}_2}}} = \\ &= \sqrt{\frac{6.0 \cdot 10^{-10}}{0.01}} = 2.45 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Рассчитываем значение рН начала осаждения гидроксида магния:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(2.45 \cdot 10^{-4}) = 10.39.$$

7. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

7.1. Основные понятия

Принцип титриметрического анализа вкратце сводится к следующему. К взвешенной пробе анализируемого вещества, растворенной в подходящем растворителе, или к точно отмеренному объему, если вещество находится в растворе, прибавляют раствор реагента с точно установленной концентрацией до тех пор, пока определяемый компонент практически полностью не израсходуется на данную реакцию с реагентом:



Содержание определяемого компонента вычисляют по израсходованному объему реагента, когда известна его концентрация и стехиометрия реакции взаимодействия.

Итак, *титриметрический метод* – это один из основных видов количественного химического анализа, основанный на измерении точного объема раствора реагента, расходуемого на взаимодействие с определяемым веществом. Процесс добавления раствора реагента R к анализируемому раствору X малыми измеряемыми порциями называется *титрованием*. Раствор реагента, добавляемый к анализируемому раствору, называется *титрантом*.

Одна из наиболее существенных особенностей титриметрического анализа заключается в том, что при титровании используют не избыток реагента, а количество его, точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества.

Титриметрические методы анализа служат для определения основных (с массовой долей 10–100 %) компонентов и примесей (0.1–1 %). Титрование широко применяется в анализе органических и неорганических соединений, а также в водных и неводных средах.

Достоинствами титриметрического метода анализа являются: быстрота определения, простота оборудования, возможность автоматизации, точность (относительная погрешность – 0.01–0.1 %).

7.2. Способы выражения концентрации раствора

Важнейшей характеристикой раствора является его концентрация – величина, измеряемая количеством или массой растворенного вещества в определенном объеме или массе раствора (иногда растворителя).

Существуют различные способы выражения концентрации растворов.

Массовая доля растворенного вещества (ω) – это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества (m) к общей массе раствора (m_p), т. е.

$$\omega = \frac{m}{m_p} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m}{m_p} \cdot 100 \%. \quad (7.1)$$

Например, массовая доля растворенного вещества – хлороводородной кислоты – в воде равна 0.15, или 15 %. Это означает, что в растворе хлороводородной кислоты массой 100 г содержится хлороводородная кислота массой 15 г и вода массой 85 г.

Масса раствора может быть рассчитана по формуле

$$m_p = \rho \cdot V, \quad (7.2)$$

где ρ – плотность раствора, г/см³; V – объем раствора, см³.

Молярная концентрация (C) – это количество вещества (n , моль), содержащееся в 1 дм³ раствора:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (7.3)$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Единицей измерения молярной концентрации является моль/дм³. Часто вместо этой единицы измерения после численного значения ставят букву «М».

Массовая концентрация (C_m) показывает, какая масса вещества (г, мг или мкг) содержится в единице объема (в 1 см³ или 1 дм³):

$$C_m = \frac{m}{V}. \quad (7.4)$$

В титриметрии концентрации титранта и титруемого вещества обычно выражают в молях эквивалентов вещества в 1 дм³ или, что то же, 1 л раствора (*нормальная концентрация*, или *молярная концентрация эквивалента*).

Нормальная концентрация, обозначаемая через N , представляет собой отношение числа молей эквивалентов ($n_{\text{экв}} = m/M_{\text{экв}}$) растворенного вещества к объему раствора (V , дм³):

$$N = \frac{n_{\text{экв}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{экв}} \cdot V}, \quad (7.5)$$

где $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента вещества.

Нормальную концентрацию выражают в моль-экв/дм³. Для записи такой концентрации растворов используют сокращение «н», например, 0.1000 н раствор Na₂CO₃.

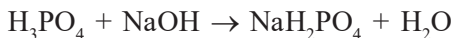
Молярной массой эквивалента вещества, или *эквивалентной массой*, называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению молярной массы M вещества и фактора эквивалентности $f_{\text{экв}}$:

$$M_{\text{экв}} = M \cdot f_{\text{экв}}. \quad (7.6)$$

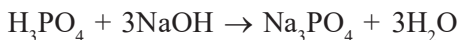
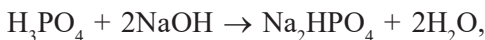
Эквивалентом называют условную частицу вещества, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или может быть эквивалентной одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. *Фактор эквивалентности* ($f_{\text{экв}}$) – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Значения эквивалента и фактора эквивалентности могут изменяться в зависимости от того, в какой именно конкретной реакции участвует данное вещество.

Так, в кислотно-основной реакции

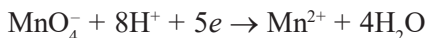


одна молекула фосфорной кислоты отдает только один ион водорода, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$. В реакциях

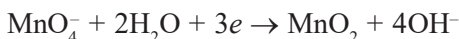


факторы эквивалентности фосфорной кислоты равны 1/2 и 1/3 соответственно, так как в первой реакции одна молекула H_3PO_4 отдает 2 иона водорода, а во второй – 3.

В полуреакции



$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$, а в полуреакции



$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$.

Иногда для обозначения концентрации используют *титр по исходному веществу* – это масса вещества (в граммах), содержащегося в 1 см³ раствора:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M_{\text{экв}}}{1000}. \quad (7.7)$$

При проведении однотипных титриметрических определений удобно использовать титр по определяемому веществу. *Титр вещества А по определяемому веществу Х* – это масса определяемого вещества Х, которая реагирует с 1 см³ раствора вещества А:

$$T_{\text{А/Х}} = \frac{m_{\text{Х}}}{V_{\text{А}}} = \frac{N_{\text{А}} \cdot M_{\text{экв(Х)}}}{1000}. \quad (7.8)$$

В справочных таблицах приводят формулы, позволяющие осуществить переход между разными способами выражения концентрации раствора.

7.3. Приготовление и стандартизация растворов

В титриметрии применяют растворы реагентов с точно известной концентрацией. Эти растворы называются *стандартными* (или титрованными). Различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичные стандартные растворы получают растворением точной навески реагента и разбавлением раствора до определенного объема в мерной колбе, т. е. получают раствор с точно известной концентрацией. Для приготовления таких растворов могут быть использованы только стандартные вещества, удовлетворяющие требованиям:

- 1) вещества должны быть химически чистыми;
- 2) их состав должен строго соответствовать химической формуле;
- 3) вещества должны быть устойчивыми при хранении как в твердом виде, так и в растворе;
- 4) желательна большая величина молярной массы эквивалента.

Немногие вещества удовлетворяют или почти удовлетворяют этим требованиям, и поэтому число веществ, пригодных в качестве первичных стандартов, ограничено.

Вторичные стандартные растворы получают растворением многих веществ, применяемых в титриметрическом анализе. При приготовлении этих растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя приготовить раствор с точно известной концентрацией. Например, щелочи всегда содержат неопределенное количество воды и карбоната, и как бы точно ни была взята навеска щелочи, получить раствор с известной концентрацией невозможно. Поэтому при приготовлении вторичных стандартов навеску вещества берут на технических весах, растворяют ее и разбавляют раствор до определенного объема. Точную концентрацию вторичных стандартных (рабочих) растворов устанавливают титрованием с помощью подходящего первичного стандартного раствора.

Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору называется *стандартизацией* раствора.

7.4. Классификация методов титриметрического анализа

В основе титриметрического метода анализа могут быть реакции самых различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции осаждения или образования комплексных соединений. Поэтому по типу химической реакции методы титриметрического анализа разделяют на четыре группы (табл. 7.1).

Т а б л и ц а 7.1

Классификация титриметрических методов анализа

Метод	Подгруппы метода	Титрант
Кислотно-основное титрование	Ацидиметрия	HCl
	Алкалиметрия	NaOH, KOH
Комплексометрическое титрование	Меркуриметрия	Hg(NO ₃) ₂
	Цианометрия	KCN
	Комплексонометрия	ЭДТА
Окислительно-восстановительное титрование	Перманганатометрия	KMnO ₄
	Дихроматометрия	K ₂ Cr ₂ O ₇
	Йодометрия	I _{2(aq)} Na ₂ S ₂ O ₃
	Броматометрия	KBrO ₃
	Цериметрия	Ce(SO ₄) ₂
	Ванадатометрия	NH ₄ VO ₃
Осадительное титрование	Аргентометрия	AgNO ₃
	Меркурометрия	Hg ₂ (NO ₃) ₂
	Роданометрия	NH ₄ SCN

7.5. Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе

К реакциям, используемым в титриметрии, предъявляют ряд требований: они должны протекать с высокой скоростью и количественно вплоть до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия реакции. Кроме того, при титровании не должны протекать побочные реакции, делающие правильное вычисление результатов невозможным. Также необходимо, чтобы в растворе не было веществ, затрудняющих протекание реакции или препятствующих фиксированию точки эквивалентности.

Необходимым условием для применения титриметрического метода анализа является возможность тем или иным способом фиксировать *точку эквивалентности* – момент титрования, когда добавленное количество титранта стехиометрически эквивалентно количеству определяемого вещества. В точке эквивалентности (ТЭ) выполняется *закон эквивалентов* – вещества взаимодействуют между собой и образуются в эквивалентных количествах

$$n_{\text{экв}(X)} = n_{\text{экв}(R)}. \quad (7.9)$$

Экспериментально титрование заканчивают по резкому изменению какого-то физического свойства системы «определяемое вещество – титрант».

Момент, когда какое-либо физическое свойство системы меняется скачкообразно, называется *конечной точкой титрования* (к. т. т.), и в идеальном случае он должен совпадать с точкой эквивалентности. Однако обычно к. т. т. и ТЭ различаются на некоторую, хоть и малую, величину, от которой в значительной степени зависит погрешность титриметрического определения. Чем ближе к. т. т. к ТЭ, тем точнее анализ.

7.6. Способы обнаружения точки эквивалентности

Способы, при помощи которых устанавливается достижение ТЭ при титровании, очень разнообразны. Экспериментально конец титрования устанавливают визуально или инструментально по резкому изменению какого-то характерного физико-химического свойства системы.

Инструментальные (физико-химические) методы определения ТЭ основаны на применении подходящих измерительных устройств, позволяющих фиксировать резкое изменение в точке эквивалентности какого-либо физического параметра системы, например, оптической плотности, проводимости, потенциала погруженного в раствор электрода, значения рН и т. д. К этой группе относят потенциометрический метод (наиболее распространенный), основанный на измерении в процессе титрования потенциала погруженного в титруемый раствор электрода; амперометрический метод, в котором измеряют силу тока, проходящего через раствор; фотометрический метод, основанный на измерении в процессе титрования пропускания раствора (оптической плотности), и др.

Визуальное фиксирование ТЭ обычно осуществляется по изменению какого-то видимого характерного свойства системы (безындикаторное титрование). Подобным характерным свойством может быть появление, изменение или исчезновение окраски, образование или растворение осадка. Чаще всего определение ТЭ проводят с помощью специально вносимого для этой цели вещества, называемого индикатором (индикаторное титрование).

7.7. Классификация титриметрических определений

В зависимости от способа выполнения различают четыре типа титрования: прямое, обратное, заместительное и косвенное. В некоторых литературных источниках титрование заместителя относят к косвенному титрованию и таким образом выделяют всего три типа титрования.

Прямое титрование – наиболее простой и точный способ, заключающийся в следующем. К взвешенной пробе анализируемого вещества X, растворенной в подходящем растворителе, или к точно отмеренному объему, если вещество находится в растворе, непосредственно добавляют раствор реагента с точно установленной концентрацией до тех пор, пока определяемый компонент X полностью не прореагирует с реагентом R:



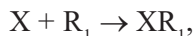
После достижения ТЭ фиксируют объем раствора реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

Содержание определяемого вещества X рассчитывают по (7.9), используя эквивалентное количество реагента R, пошедшего на титрование. Если выразить $n_{\text{экв}}$ через нормальную концентрацию (N) и объем (V) раствора, используя (7.5), то данное соотношение может быть записано следующим образом:

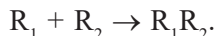
$$(N \cdot V)_X = (N \cdot V)_R.$$

Прямое титрование применимо в том случае, если реакция взаимодействия между анализируемым веществом и титрантом удовлетворяет всем требованиям, перечисленным выше.

Обратное титрование заключается в том, что к раствору анализируемой пробы добавляют точно измеренный объем стандартного раствора, содержащего заведомо в избытке реагирующей с аналитом X реагент R₁:



затем не вступивший в реакцию остаток этого реагента оттитровывают стандартным раствором другого реагента R₂ (титрантом)



Реагент R₁ реагирует и с X, и с R₂ в эквивалентных количествах, поэтому

$$n_{\text{экв}(R_1)} = n_{\text{экв}(X)} + n_{\text{экв}(R_2)}.$$

Таким образом, количество молей эквивалента определяемого вещества X при обратном титровании всегда находят по разности

количеств молей эквивалента веществ добавленного в избытке вспомогательного реагента R_1 и пошедшего на обратное титрование титранта R_2 :

$$n_{\text{экв}(X)} = n_{\text{экв}(R_1)} - n_{\text{экв}(R_2)}. \quad (7.10)$$

Обратное титрование применяют в тех случаях, когда прямое титрование затруднительно в связи с тем, что реакция между X и R_1 протекает недостаточно быстро либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности этой реакции.

Заместительное титрование (титрование заместителя) применяют в тех случаях, когда реакция между определяемым компонентом и титрантом протекает медленно или нестехиометрично.

К анализируемому раствору определяемого вещества X добавляют избыток (для обеспечения полноты протекания реакции) вспомогательного реагента B , с которым аналит вступает в стехиометрическую реакцию



с образованием эквивалентного количества нового соединения D – заместителя, легко определяемого титрованием стандартным раствором реагента-титранта R :



Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя, как и при прямом титровании, всегда равно количеству молей эквивалента титранта:

$$n_{\text{экв}(X)} = n_{\text{экв}(D)} = n_{\text{экв}(R)}. \quad (7.11)$$

Косвенное титрование заключается в том, что определяемое вещество стехиометрически взаимодействует с другим веществом, которое, в свою очередь, способно взаимодействовать с титрантом. Существует несколько вариантов косвенного метода. Применяют этот способ в тех случаях, когда определяемый компонент с титрантом непосредственно не взаимодействует.

Известны и более сложные методики, сочетающие в себе несколько перечисленных выше способов.

7.8. Вычисление результатов титриметрических определений

В основе всех количественных расчетов результатов титриметрического метода анализа лежит закон эквивалентов (7.9). Все остальные расчетные формулы получают в зависимости от того, что требуется найти: концентрацию, массу или массовую долю.

При определении вещества X, взятого в объеме V_X , титрованием рабочим раствором известной концентрации N_R концентрацию определяемого вещества вычисляют по закону эквивалентов, записанному в следующем виде:

$$(N \cdot V)_X = (N \cdot V)_R,$$

откуда

$$N_X = \frac{(N \cdot V)_R}{V_X}. \quad (7.12)$$

Массу вещества в граммах вычисляют по формуле

$$m_X = n_{\text{экв}(X)} \cdot M_{\text{экв}(X)}. \quad (7.13)$$

Учитывая закон эквивалентов (7.9), а также взаимосвязь между числом молей эквивалента, нормальной концентрацией и объемом титранта R (7.5), массу вещества, содержащуюся в некотором объеме раствора неизвестной концентрации, вычисляют на основе данных титрования по формуле

$$m_X = \frac{(N \cdot V)_R \cdot M_{\text{экв}(X)}}{1000}. \quad (7.14)$$

В том случае, если для титрования была отобрана определенная порция анализируемого раствора $V_{\text{ал}}$ (аликвотная часть) из общего объема V_o , то уравнение преобразуется:

$$m_X = \frac{(N \cdot V)_R \cdot M_{\text{экв}(X)}}{1000} \cdot \frac{V_o}{V_{\text{ал}}}. \quad (7.15)$$

Нередко необходимо найти массовую долю компонента в анализируемом образце. Для этого на аналитических весах берут точ-

ную навеску пробы (g, r), растворяют и титруют полученный раствор рабочим раствором реагента. Массовую долю (%) определяемого вещества вычисляют по формуле

$$\omega_X = \frac{m_X}{g} \cdot 100 \%. \quad (7.16)$$

Подставляя (7.14) в (7.16), получаем

$$\omega_X = \frac{(N \cdot V)_R \cdot M_{\text{экв}(X)}}{10g}. \quad (7.17)$$

Если для титрования была отобрана аликвотная порция анализируемого раствора из общего объема V_o , то формула также преобразуется:

$$\omega_X = \frac{(N \cdot V)_R \cdot M_{\text{экв}(X)}}{10g} \cdot \frac{V_o}{V_{\text{ал}}}. \quad (7.18)$$

Расчет результатов по формулам (7.12)–(7.18) проводят при определении аналита прямым и заместительным титрованием. Для вычисления результатов обратного титрования эти формулы необходимо преобразовать, учитывая (7.10).

8. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

8.1. Общая характеристика

Кисотно-основное титрование – это метод титриметрического анализа, основанный на взаимодействии кислот и оснований. К методу кислотно-основного титрования относят все определения, в основе которых лежит протолитическая реакция



Метод кислотно-основного титрования находит широкое применение для определения разнообразных веществ: сильных и слабых кислот и оснований, многих солей, оксидов. В зависимости от того, какие вещества используются в качестве титрантов, в кислотно-основном титриметрическом анализе можно выделить два типа:

1) *алкалиметрия*.

Основными рабочими растворами в этом методе являются растворы щелочей NaOH или KOH;

2) *ацидиметрия*.

Основными рабочими растворами в данном методе являются растворы сильных кислот, обычно HCl или, реже, H₂SO₄, HNO₃.

Вещества, используемые в качестве титрантов в алкалиметрии и ацидиметрии, не отвечают требованиям, которые предъявляются к первичным стандартам. Так, например, содержание HCl в промышленной чистой концентрированной соляной кислоте обычно колеблется в пределах 33–35 %, а гидроксиды натрия и калия являются гигроскопичными веществами и легко поглощают пары воды и оксид углерода (IV) из атмосферы, поэтому содержат неизвестные количества влаги и Na₂CO₃. В связи с этим их растворы готовят с концентрацией, близкой к желаемой, и определяют ее стандартизацией по раствору подходящего первичного стандарта.

В качестве первичных стандартных веществ при установке концентрации растворов кислот чаще всего применяют тетрабо-

рат натрия (буру) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или безводный карбонат натрия. Эти вещества могут быть получены практически свободными от примесей, строго отвечающими своим формулам.

Для установки концентрации растворов щелочей чаще всего используют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарную кислоту $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Обе эти кислоты – твердые кристаллические вещества. После перекристаллизации они также получаются достаточно чистыми, строго соответствующими своим формулам. Янтарная кислота в качестве стандартного вещества удобнее щавелевой, так как не содержит кристаллизационной воды, и нет основания опасаться ее выветривания при хранении.

8.2. Кривые кислотно-основного титрования

Кривая кислотно-основного титрования – это графическая зависимость изменения pH раствора от объема добавленного титранта. Это логарифмическая кривая титрования, представляющая собой S-образную кривую, на которой имеются области плавного и резкого изменения значения pH. Резкое изменение наблюдается вблизи точки эквивалентности, данная область называется скачком титрования.

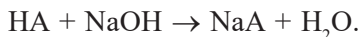
Для построения кривых титрования необходимо провести расчеты значений pH для различных участков кривых титрования:

- 1) до начала титрования;
- 2) до точки эквивалентности (как правило, область буферных растворов);
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) после точки эквивалентности.

Рассмотрим вычисления значений pH в моменты титрования, соответствующие различным участкам кривой титрования.

Титрование сильных однопротонных кислот

Взаимодействие сильной кислоты с титрантом – сильным основанием, например гидроксидом натрия, протекает по уравнению реакции



До начала титрования раствор содержит только титруемую кислоту. Значение pH раствора сильной молекулярной кислоты рассчитывают по ее исходной концентрации*, используя формулу (3.13).

До точки эквивалентности раствор представляет собой смесь неоттитрованной кислоты HA и сопряженного основания A⁻. Значение pH определяется концентрацией неоттитрованной сильной кислоты, поскольку сопряженное основание слишком слабо, чтобы оказать влияние на кислотно-основное равновесие. Остаточную концентрацию сильной кислоты $C'_{\text{к-ты}}$ в растворе до достижения точки эквивалентности рассчитывают по формуле

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_{\text{к-ты}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{к-ты}} - (C \cdot V)_{\text{осн-я}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{осн-я}}},$$

а значение водородного показателя – по формуле (3.13).

В точке эквивалентности при титровании сильной кислоты образуется очень слабое сопряженное основание A⁻, поэтому pH раствора определяется ионами гидроксония, поступающими за счет автопротолиза растворителя – воды, и рассчитывается по величине константы автопротолиза воды:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.00.$$

После точки эквивалентности раствор представляет собой смесь слабого (A⁻) и сильного (NaOH) оснований. Более сильное основание подавляет ионизацию слабого, и поэтому значение pH раствора определяется избытком добавленного титранта – сильного основания, остаточную концентрацию которого $C'_{\text{осн-я}}$ в растворе после точки эквивалентности рассчитывают по формуле

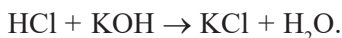
$$[\text{OH}^-] = C'_{\text{осн-я}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{осн-я}} - (C \cdot V)_{\text{к-ты}}}{V_{\text{осн-я}} + V_{\text{к-ты}}}.$$

* Для простоты расчетов допустим, что разница между концентрацией и активностью ионов незначительна.

Значение рН на данном участке кривой титрования вычисляют по формуле (3.22).

Пример 8.1. Постройте кривую титрования 100.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты 0.1000 моль/дм³ раствором гидроксида калия.

Р е ш е н и е. Взаимодействие хлороводородной кислоты с гидроксидом калия описывается уравнением реакции



Объем гидроксида калия, при добавлении которого будет достигнута точка эквивалентности, рассчитывают по закону эквивалентов:

$$V_{\text{кон}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{HCl}}}{C_{\text{KOH}}} = \frac{0.1000 \cdot 100.0}{0.1000} = 100.0 \text{ см}^3.$$

Поскольку титруемое вещество – хлороводородная кислота – является сильной кислотой, то расчеты проводятся по формулам, представленным выше. Результаты вычислений приведены в табл. 8.1, по данным которой строят интегральную кривую титрования (рис. 8.1).

Т а б л и ц а 8.1

**Значения рН при титровании
100.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты
0.1000 моль/дм³ раствором гидроксида калия**

$V_{\text{кон}} \text{ см}^3$	Состав раствора	рН-определяющий компонент	Расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³	рН
0.0	HCl	HCl	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1000 \text{ моль/дм}^3$	1.00
10.0	HCl, KCl, H ₂ O	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 10}{100 + 10} = 0.0818$	1.09
50.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 50}{100 + 50} = 0.0333$	1.48

Окончание табл. 8.1

$V_{\text{KOH}}, \text{ см}^3$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³	pH
90.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 90}{100 + 90} = 5.3 \cdot 10^{-3}$	2.28
99.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 99}{100 + 99} = 5.0 \cdot 10^{-4}$	3.30
99.9	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 99.9}{100 + 99.9} = 5.0 \cdot 10^{-5}$	4.30
100.0	KCl, H ₂ O	H ₂ O	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$	7.00
100.1	KOH, KCl, H ₂ O	KOH	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 100.1 - 0.1 \cdot 100}{100.1 + 100} = 5.0 \cdot 10^{-5};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.0 \cdot 10^{-5}} = 2.0 \cdot 10^{-10}$	9.70
101.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 101 - 0.1 \cdot 100}{101 + 100} = 4.98 \cdot 10^{-4};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.98 \cdot 10^{-4}} = 2.0 \cdot 10^{-11}$	10.70
110.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 110 - 0.1 \cdot 100}{110 + 100} = 4.76 \cdot 10^{-3};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.76 \cdot 10^{-3}} = 2.1 \cdot 10^{-12}$	11.68
150.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 150 - 0.1 \cdot 100}{150 + 100} = 0.0200;$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0.0200} = 5.0 \cdot 10^{-13}$	12.30

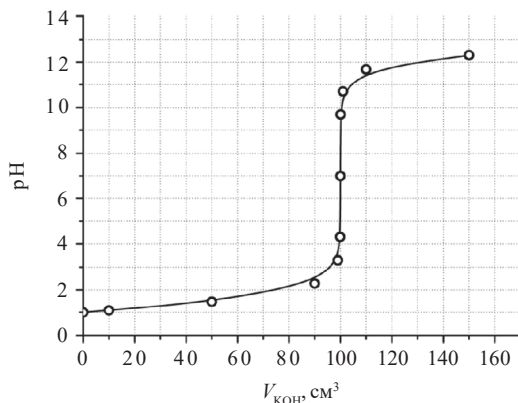


Рис. 8.1. Кривая титрования 100.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты 0.1000 моль/дм³ раствором гидроксида калия

Титрование сильных оснований

Взаимодействие сильного основания с титрантом – сильной кислотой, например хлороводородной кислотой, протекает по уравнению реакции



До начала титрования раствор содержит только титруемое основание. Значение pH раствора сильного основания рассчитывают по его исходной концентрации, используя формулу (3.22).

До точки эквивалентности раствор содержит смесь неоттитрованного основания В и сопряженной кислоты ВН⁺. Значение pH рассчитывают по концентрации неоттитрованного сильного основания, поскольку сопряженная кислота очень слабая и не оказывает влияния на кислотно-основное равновесие. Остаточную концентрацию сильного основания $C'_{\text{осн-я}}$ в растворе до достижения точки эквивалентности рассчитывают по формуле

$$[\text{OH}^-] = C'_{\text{осн-я}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{осн-я}} - (C \cdot V)_{\text{к-ты}}}{V_{\text{осн-я}} + V_{\text{к-ты}}}.$$

Значение pH на данном участке кривой титрования также рассчитывают по формуле (3.22).

В точке эквивалентности при титровании сильного основания образуется очень слабая сопряженная кислота BH^+ , поэтому рН раствора определяется ионами гидроксония, поступающими за счет автопротолиза воды, и рассчитывается по величине константы автопротолиза воды, как и при титровании сильной кислоты сильным основанием.

После точки эквивалентности раствор содержит смесь слабой (BH^+) и сильной (HCl) кислот. Более сильная кислота подавляет ионизацию слабой, и поэтому значение рН раствора определяется избытком добавленного титранта – сильной кислоты. Остаточную концентрацию сильной кислоты $C'_{\text{к-ты}}$ в растворе после точки эквивалентности рассчитывают по формуле:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C'_{\text{к-ты}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{к-ты}} - (C \cdot V)_{\text{осн-я}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{осн-я}}}.$$

Расчет значения водородного показателя на данном участке кривой титрования проводят по формуле (3.13).

На рис. 8.2 представлен типичный вид кривой титрования сильного основания сильной кислотой.

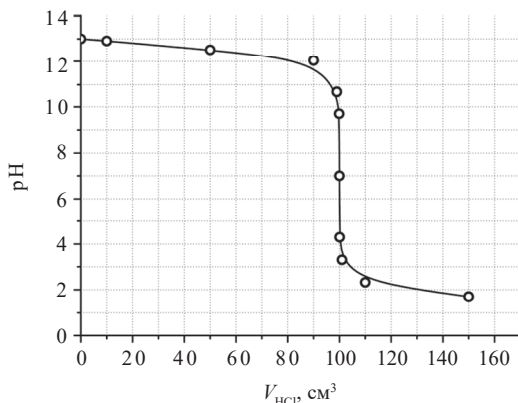
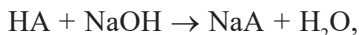


Рис. 8.2. Кривая титрования $100.0 \text{ см}^3 0.1000 \text{ моль/дм}^3$ раствора гидроксида натрия 0.1000 моль/дм^3 раствором хлороводородной кислоты

Титрование слабых однопротонных кислот

До начала титрования раствор содержит только титруемую слабую кислоту. При вычислении pH водных растворов слабых молекулярных кислот нужно помнить, что нельзя концентрацию ионов H_3O^+ приравнять к общей концентрации кислоты в растворе, поскольку основная часть ее присутствует в растворе в виде неионизированных молекул и только незначительная часть ионизирует с образованием H_3O^+ -ионов. Поэтому вычисление значения равновесной концентрации ионов гидроксония проводят исходя из уравнения константы кислотной ионизации соответствующей слабой кислоты (вывод формулы см. в разд. 3.5). В том случае, если степень диссоциации кислоты менее 5 %, расчет равновесной концентрации ионов H_3O^+ и значения pH проводят по формулам (3.15) и (3.2) соответственно.

До точки эквивалентности при титровании кислоты, например гидроксидом натрия, образуется сопряженное основание A^- :



и раствор представляет собой смесь неоттитрованной слабой кислоты HA и сопряженного слабого основания A^- – это буферная смесь кислотного типа. Расчет значения равновесной концентрации ионов H_3O^+ в этом случае следует проводить по формуле (вывод формулы см. в разд. 3.5)

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= k_{a,\text{HA}} \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} = k_{a,\text{HA}} \frac{\frac{(C \cdot V)_{\text{к-ты}} - (C \cdot V)_{\text{осн-я}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{осн-я}}}}{\frac{(C \cdot V)_{\text{осн-я}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{осн-я}}}} = \\ &= k_{a,\text{HA}} \frac{(C \cdot V)_{\text{к-ты}} - (C \cdot V)_{\text{осн-я}}}{(C \cdot V)_{\text{осн-я}}}. \end{aligned}$$

Затем рассчитывают по формуле (3.2) значение pH.

В точке эквивалентности вся кислота оттитрована, раствор содержит только сопряженное слабой кислоте основание A^- с более

выраженными основными свойствами, чем у растворителя. Поэтому значение pH раствора определяется концентрацией этого слабого анионного основания. Равновесная концентрация гидроксид-ионов в водном растворе слабого анионного основания рассчитывается по формуле (3.26), а значение pH – по (3.3).

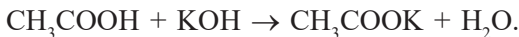
Поскольку при титровании количество получившегося анионного основания равно исходному количеству титруемой кислоты, то концентрация образующегося слабого анионного основания может быть рассчитана по формуле

$$C_{A^-} = \frac{(C \cdot V)_{\text{к-ты}}}{V_{\text{к-ты}} + V_{\text{осн-я}}}.$$

После точки эквивалентности титруемый раствор содержит смесь слабого (A^-) и сильного (титранта) оснований. Более сильное основание подавляет диссоциацию слабого основания, и поэтому pH раствора определяется избытком добавленного титранта – сильного основания. В данном случае расчет pH проводится аналогично титрованию сильной кислоты сильным основанием на участке после точки эквивалентности.

Пример 8.2. Постройте кривую титрования 100.0 см^3 0.1000 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты 0.1000 моль/дм^3 раствором гидроксида калия.

Решение. Взаимодействие уксусной кислоты с гидроксидом калия соответствует уравнению реакции



Объем гидроксида калия, при добавлении которого будет достигнута точка эквивалентности, рассчитывается по закону эквивалентов:

$$V_{\text{KOH}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{KOH}}} = \frac{0.1000 \cdot 100.0}{0.1000} = 100.0 \text{ см}^3.$$

Поскольку титруемое вещество – уксусная кислота – является слабой молекулярной однопротонной кислотой, то расчеты проводятся по формулам, представленным выше. Результаты вычисле-

ний приведены в табл. 8.2, по данным которой строят интегральную кривую титрования (рис. 8.3).

Т а б л и ц а 8.2

Значения pH при титровании
100.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора уксусной кислоты
0.1000 моль/дм³ раствором гидроксида калия

$V_{\text{коф}}^{\text{см}^3}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³	pH
0.0	CH_3COOH	CH_3COOH	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.74 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.32 \cdot 10^{-3}$	2.88
10.0	CH_3COOH , CH_3COOK , H_2O	CH_3COOH , CH_3COOK	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.74 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 10}{0.1 \cdot 10} =$ $= 1.57 \cdot 10^{-4}$	3.81
50.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.74 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 50}{0.1 \cdot 50} =$ $= 1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76
90.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.74 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 90}{0.1 \cdot 90} =$ $= 1.93 \cdot 10^{-6}$	5.71
99.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.74 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 99}{0.1 \cdot 99} =$ $= 1.75 \cdot 10^{-7}$	6.76
99.9	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.74 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 100 - 0.1 \cdot 99.9}{0.1 \cdot 99.9} =$ $= 1.74 \cdot 10^{-8}$	7.76
100.0	CH_3COOK , H_2O	CH_3COOK	$C_{\text{CH}_3\text{COOK}} = \frac{0.1 \cdot 100}{100 + 100} = 0.0500;$ $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.74 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.05} = 5.36 \cdot 10^{-6};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.36 \cdot 10^{-6}} = 1.86 \cdot 10^{-9}$	8.73

$V_{\text{КОН}}, \text{см}^3$	Состав раствора	рН-определяющий компонент	Расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³	рН
100.1	КОН, CH_3COOK , H_2O	КОН	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 100.1 - 0.1 \cdot 100}{100.1 + 100} = 5.0 \cdot 10^{-5};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5.0 \cdot 10^{-5}} = 2.0 \cdot 10^{-10}$	9.70
101.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 101 - 0.1 \cdot 100}{101 + 100} = 4.98 \cdot 10^{-4};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.98 \cdot 10^{-4}} = 2.0 \cdot 10^{-11}$	10.70
110.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 110 - 0.1 \cdot 100}{110 + 100} = 4.76 \cdot 10^{-3};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.76 \cdot 10^{-3}} = 2.1 \cdot 10^{-12}$	11.68
150.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \cdot 150 - 0.1 \cdot 100}{150 + 100} = 0.0200;$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0.0200} = 5 \cdot 10^{-13}$	12.30

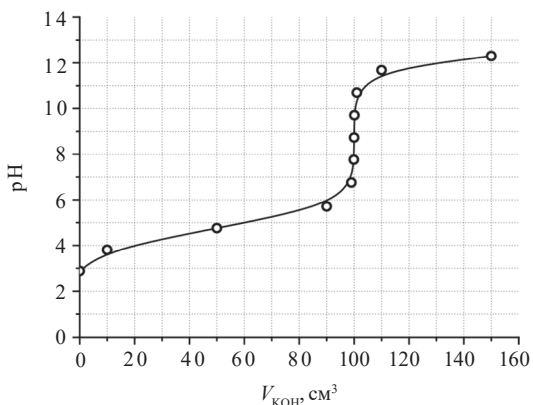
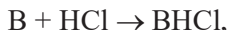


Рис. 8.3. Кривая титрования 100.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора уксусной кислоты 0.1000 моль/дм³ раствором гидроксида калия

Титрование слабых оснований

До начала титрования раствор содержит только титруемое слабое основание, другими источниками гидроксид-ионов можно пренебречь. Расчет равновесной концентрации ионов OH^- и значения рН проводят по формулам (3.24) и (3.3) соответственно.

До точки эквивалентности при титровании основания, например хлороводородной кислотой, образуется сопряженная кислота BH^+ :



и раствор представляет собой смесь неоттитрованного слабого основания и сопряженной слабой кислоты – это буферная система основного типа.

Расчет значения равновесной концентрации гидроксид-ионов в этом случае следует проводить по формуле

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= k_{b,B} \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}} = k_{b,B} \frac{\frac{(C \cdot V)_{\text{осн-я}} - (C \cdot V)_{\text{к-ты}}}{V_{\text{осн-я}} + V_{\text{к-ты}}}}{\frac{(C \cdot V)_{\text{к-ты}}}{V_{\text{осн-я}} + V_{\text{к-ты}}}} = \\ &= k_{b,B} \frac{(C \cdot V)_{\text{осн-я}} - (C \cdot V)_{\text{к-ты}}}{(C \cdot V)_{\text{к-ты}}}. \end{aligned}$$

Затем рассчитывают значение рН, используя формулу (3.3).

В точке эквивалентности все слабое основание оттитровано; раствор содержит только сопряженную слабому основанию кислоту BH^+ с более выраженными кислотными свойствами, чем у растворителя. Поэтому значение рН раствора определяется концентрацией сопряженной слабой катионной кислоты. Равновесная концентрация ионов гидроксония в водном растворе слабой катионной кислоты и значение рН рассчитываются по формулам (3.19) и (3.2) соответственно.

Поскольку при титровании количество получившейся катионной кислоты равно исходному количеству титруемого основания,

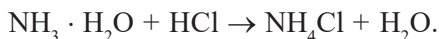
то концентрация образующейся слабой катионной кислоты может быть рассчитана по формуле

$$C_{\text{ВН}^+} = \frac{(C \cdot V)_{\text{осн-я}}}{V_{\text{осн-я}} + V_{\text{к-ты}}}.$$

После точки эквивалентности раствор представляет собой смесь слабой (ВН^+) и сильной (титранта) кислот. Более сильная кислота подавляет ионизацию слабой кислоты. Величина рН раствора определяется избытком добавленного титранта – сильной кислоты. В этом случае расчет рН проводится аналогично титрованию сильного основания сильной кислотой на участке после точки эквивалентности.

Пример 8.3. Постройте кривую титрования 50.0 см^3 0.1000 моль/дм^3 раствора аммиака 0.1000 моль/дм^3 раствором хлороводородной кислоты.

Решение. Взаимодействие аммиака с хлороводородной кислотой осуществляется по уравнению



Объем хлороводородной кислоты, при добавлении которого будет достигнута точка эквивалентности, рассчитывается по закону эквивалентов:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl}}} = \frac{0.1000 \cdot 50.0}{0.1000} = 50.0 \text{ см}^3.$$

Поскольку титруемое вещество – водный раствор аммиака – является слабым молекулярным основанием, то расчеты проводятся по формулам, представленным выше. Результаты вычислений приведены в табл. 8.3, по данным которой строят интегральную кривую титрования (рис. 8.4).

Т а б л и ц а 8.3

**Значения рН при титровании
50.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора аммиака
0.1000 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты**

$V_{\text{кон}}^{\text{р}}$ см ³	Состав раствора	рН-опре- деляющий компонент	Расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³	рН
0.0	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.33 \cdot 10^{-3};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.33 \cdot 10^{-3}} = 7.54 \cdot 10^{-12}$	11.12
10.0	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O},$ $\text{NH}_4\text{Cl},$ H_2O	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O},$ NH_4Cl	$[\text{OH}^-] = 1.76 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 50 - 0.1 \cdot 10}{0.1 \cdot 10} =$ $= 7.04 \cdot 10^{-5};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7.04 \cdot 10^{-5}} = 1.42 \cdot 10^{-10}$	9.85
40.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = 1.76 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 50 - 0.1 \cdot 40}{0.1 \cdot 40} =$ $= 4.40 \cdot 10^{-6};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.40 \cdot 10^{-6}} = 2.27 \cdot 10^{-9}$	8.64
49.0	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = 1.76 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 50 - 0.1 \cdot 49}{0.1 \cdot 49} =$ $= 3.59 \cdot 10^{-7};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3.59 \cdot 10^{-7}} = 2.78 \cdot 10^{-8}$	7.56
49.9	—”—	—”—	$[\text{OH}^-] = 1.76 \cdot 10^{-5} \frac{0.1 \cdot 50 - 0.1 \cdot 49.9}{0.1 \cdot 49.9} =$ $= 3.53 \cdot 10^{-8};$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3.53 \cdot 10^{-8}} = 2.84 \cdot 10^{-7}$	6.55
50.0	$\text{NH}_4\text{Cl},$ H_2O	NH_4Cl	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0.1 \cdot 50}{50 + 50} = 0.0500;$	5.27

V_{KOH^+} см ³	Состав раствора	pH-опре- деляющий компонент	Расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/дм ³	pH
			$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.05} = 5.33 \cdot 10^{-6}$	
50.1	HCl, NH ₄ Cl, H ₂ O	HCl	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 50.1 - 0.1 \cdot 50}{50.1 + 50} = 9.99 \cdot 10^{-5}$	4.00
51.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 51 - 0.1 \cdot 50}{51 + 50} = 9.90 \cdot 10^{-4}$	3.00
60.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 60 - 0.1 \cdot 50}{60 + 50} = 9.10 \cdot 10^{-3}$	2.04
60.0	—”—	—”—	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \cdot 70 - 0.1 \cdot 50}{70 + 50} = 1.67 \cdot 10^{-2}$	1.78

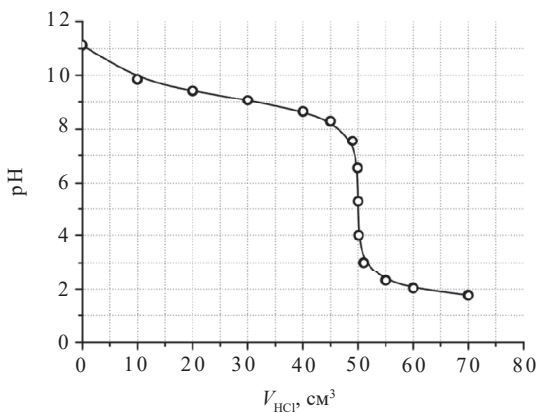


Рис. 8.4. Кривая титрования 50.0 см³ 0.1000 моль/дм³ раствора аммиака 0.1000 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты

Факторы, влияющие на форму кривой кислотно-основного титрования

На величину скачка кривой кислотно-основного титрования влияют следующие параметры:

1) концентрация титруемого вещества и титранта.

При уменьшении концентрации титруемого вещества и титранта (т. е. при разбавлении растворов) получается аналогичная кривая, но величина скачка рН вблизи точки эквивалентности уменьшается (рис. 8.5), что ограничивает число пригодных для титрования индикаторов;

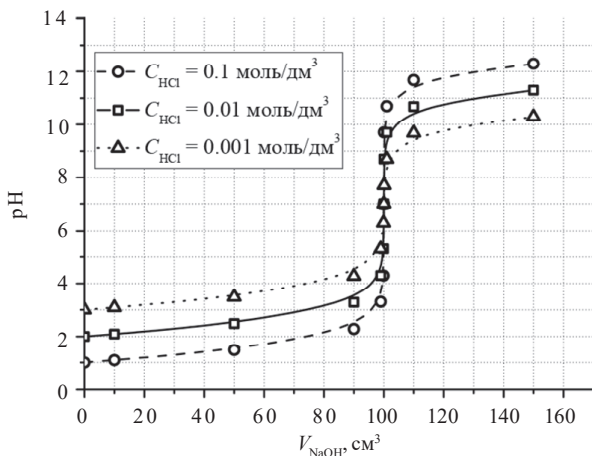


Рис. 8.5. Влияние концентрации титруемой кислоты на величину скачка при титровании раствором щелочи той же концентрации

2) сила титруемой кислоты или основания.

При уменьшении силы титруемой кислоты или основания величина скачка на кривой титрования также становится меньше (рис. 8.6). Титровать можно слабые протолиты, имеющие константы ионизации более 10^{-8} при исходной концентрации кислоты в растворе более 10^{-2} моль/дм³. В противном случае величина скачка будет меньше интервала перехода окраски индикатора, что затруднит фиксирование точки эквивалентности;

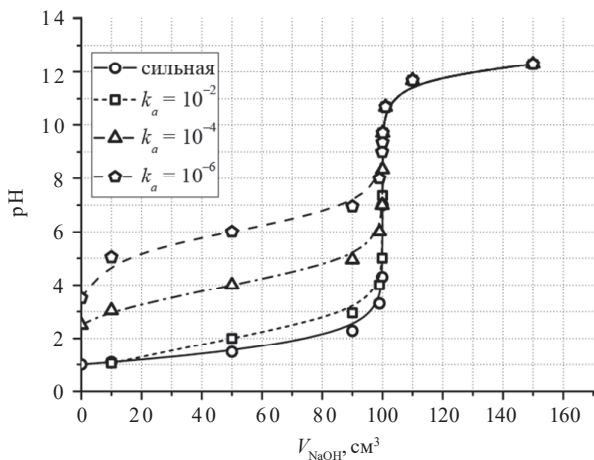


Рис. 8.6. Влияние силы титруемой кислоты на величину скачка на кривой титрования

3) температура и ионная сила раствора.

Температура и ионная сила раствора влияют на величину скачка менее заметно, чем концентрация или сила титруемой кислоты или титруемого основания. От температуры зависит величина константы автопротолиза воды, входящей в формулы для расчета pH. При повышении температуры константа автопротолиза воды заметно увеличивается, поэтому величина скачка на кривой титрования в водном растворе уменьшается. При изменении температуры значение pH растворов кислот, оснований и буферных смесей изменяется в меньшей степени. Аналогичным образом влияет на величину скачка титрования ионная сила раствора.

8.3. Способы обнаружения точки эквивалентности

В методе кислотно-основного титрования для обнаружения точки эквивалентности наиболее часто применяют визуальные методы, основанные на использовании кислотно-основных индикаторов. Однако иногда наряду с этими методами используют

и некоторые инструментальные, чаще всего потенциометрические, методы анализа.

Кисотно-основные индикаторы – это растворимые органические соединения кислотного или основного характера, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации ионов гидроксония в растворе. Существенно при этом, чтобы изменение окраски (внешний эффект) проявлялось только при такой концентрации ионов H_3O^+ , которая соответствует точке эквивалентности.

К кислотно-основным индикаторам предъявляются следующие требования:

- 1) окраска индикатора при близких значениях pH должна явно отличаться;
- 2) изменение окраски индикатора должно происходить резко в узком интервале значений pH;
- 3) изменение окраски индикатора должно быть более контрастным;
- 4) количество щелочи или кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть настолько мало, чтобы не искажались результаты титрования;
- 5) изменение окраски индикатора должно быть обратимым процессом.

Все эти требования сильно ограничивают выбор индикаторов. Несмотря на большое число известных веществ, обладающих индикаторными свойствами, число широко применяемых индикаторов не превышает 20. Очень большое значение при проведении титриметрического анализа имеет правильный выбор индикатора, сделать который можно, лишь хорошо зная теорию индикаторов.

8.4. Ионно-хромофорная теория кислотно-основных индикаторов

Первая ионная теория, объясняющая механизм действия кислотно-основных индикаторов, была предложена в 1884 г. Вильгельмом Оствальдом. Согласно этой теории кислотно-основные инди-

каторы представляют собой растворимые слабые органические кислоты или основания, подвергающиеся диссоциации в водных растворах, причем нейтральная и ионизированная формы индикатора имеют различную окраску.

Данная теория очень просто и наглядно объясняет причину изменения окраски индикаторов под влиянием введения в раствор H^+ - или OH^- -ионов. Однако она обладает рядом недостатков. Так, ионная теория не объясняет природы наличия и изменения самой окраски, не связывает окраску индикаторов с их строением.

Недостаточность теории Оствальда явилась толчком к созданию хромофорной теории. Кроме того, еще до создания ионной теории в 1878 г. немецкий химик-органик Отто Витт установил связь между цветом и структурой органических соединений. Так, окраска многих органических веществ обусловлена наличием в молекулах особых атомных групп, содержащих π -электроны и называемых *хромофорами* (от греч. $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ – цвет, $\phi\acute{\epsilon}\rho\omega$ – несу), или хромофорными группами. В роли хромофорных групп могут выступать такие группировки атомов и связей, как $-N=N-$, $=C=S$, $-N=O$, хиноидные структуры и некоторые другие. Кроме того, на окраску органических соединений влияет также присутствие другого рода групп, называемых *ауксохромами* (от греч. $\alpha\upsilon\breve{\xi}\omega$ – увеличиваю). В отличие от хромофоров ауксохромы сами по себе не способны сообщать окраску соединению, но, присутствуя совместно с хромофорами, они усиливают их действие, углубляя вызванную ими интенсивность окраски. Важнейшими ауксохромами являются группы $-OH$ и $-NH_2$, а также их производные, содержащие различные радикалы, например группы $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$ и др.

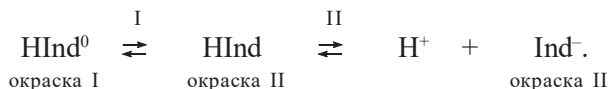
Согласно хромофорной теории изменение окраски индикаторов связано с таутомерией органических молекул, содержащих хромофор. *Таутомерия* – это изомерное превращение, т. е. внутримолекулярная перегруппировка, происходящая в результате перераспределения электронной плотности в молекуле и изменяющая строение индикатора. Превращение изомерных форм индикаторов представляет собой процесс обратимый.

Окраска индикатора изменяется в том случае, когда внутри-молекулярная перегруппировка сопровождается возникновением или исчезновением хромофорных и/или ауксохромных групп.

В отличие от ионной теории хромофорная теория объясняет наличие окраски индикатора и связывает его цвет с его строением. Однако она не объясняет, почему таутомерные превращения и изменение окраски индикатора происходят при изменении значения pH раствора.

Ионная и хромофорная теории по-разному освещают процессы, происходящие с индикаторами, и на первый взгляд кажутся несовместимыми друг с другом. Однако они не исключают, а, наоборот, весьма удачно дополняют друг друга. В процессе развития науки обе теории были объединены в единую *ионно-хромофорную теорию индикаторов*, связывающую изменение окраски кислотно-основных индикаторов с изменением их строения при изменении значения pH.

Пусть индикатор представляет собой слабую однопротонную кислоту HInd. Согласно ионно-хромофорной теории в водном растворе индикатора имеется следующая цепь связанных друг с другом равновесий:



В этой схеме через HInd⁰ обозначена одна из таутомерных форм индикатора, через HInd – другая таутомерная форма и через Ind[–] – анионы, образующиеся при протолизе HInd.

Итак, в растворе кислотного индикатора с равновесием (I) между обоими таутомерами должно также существовать равновесие ионизации (II).

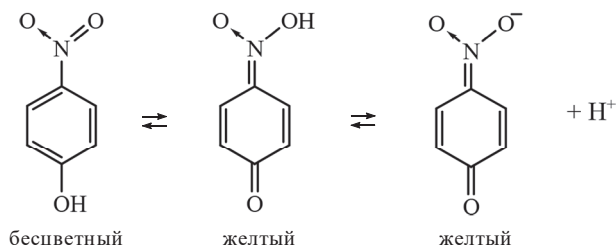
Рассмотрим раствор индикатора, имеющего окраску II. Почти все количество индикатора в растворе присутствует в виде анионов Ind[–], которые находятся в равновесии с небольшим количеством неионизированных молекул таутомера HInd, находящихся, в свою очередь, в равновесии с таутомером HInd⁰. При добавлении к раствору индикатора какой-либо кислоты равновесие смещается вле-

во – в сторону кислой формы HInd^0 и после понижения значения pH до такого значения pH_1 , когда в растворе доминирует эта форма, раствор принимает окраску I.

Наоборот, прибавление какой-либо щелочи к раствору индикатора HInd^0 смещает равновесие вправо – в сторону формы HInd и после повышения pH до некоторого значения pH_2 , когда в растворе доминирует уже форма HInd , раствор принимает окраску II.

Таким образом, в интервале pH раствора от pH_1 до pH_2 наблюдается переход окраски индикатора из одной в другую.

Проиллюстрируем рассматриваемую теорию на примере индикатора *m*-нитрофенола, строение которого значительно проще, чем строение других обычно применяемых индикаторов. Возникновение желтой окраски связано с изменением строения индикатора:



8.5. Выбор индикатора в кислотно-основном титровании

Экспериментально о достижении точки эквивалентности судят по изменению цвета индикатора. При этом существенно, чтобы изменение окраски проявлялось только при такой концентрации ионов H_3O^+ , которая соответствует точке эквивалентности. Однако очень редко удастся подобрать индикатор, окраска которого изменялась бы строго при достижении значения pH в ТЭ. В результате возникает систематическая погрешность, поскольку титрование заканчивается либо до, либо после достижения точки эквивалентности. Правильный выбор индикатора позволяет свести индикаторную погрешность к минимуму.

Правильно подобрать индикатор и оценить погрешность титрования позволяют кривые титрования. Индикатор выбирают так, чтобы, во-первых, его интервал перехода окраски находился в пределах рассчитанного скачка на кривой титрования; во-вторых, значение показателя титрования индикатора было близко к значению рН в точке эквивалентности.

Интервал перехода окраски индикатора (ИПИ) – это интервал значений рН, в котором индикатор меняет свой цвет. Чем меньше этот интервал, тем ценнее индикатор.

Показатель титрования индикатора (рТ) – это значение рН, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование.

В табл. 8.4 приведены основные характеристики наиболее часто используемых индикаторов.

Т а б л и ц а 8.4

Характеристики часто используемых индикаторов

Индикатор	ИПИ	рТ
Метиловый оранжевый	3.2–4.4	4.0
Метиловый красный	4.2–6.2	5.5
Лакмус	5.0–8.0	7.0
Фенолфталеин	8.0–9.8	9.0

Величина рТ соответствует одной из промежуточных окрасок индикатора, она находится внутри ИПИ, как правило, примерно в его середине. Поэтому, если значение рТ не дано, можно принять, что оно лежит в середине ИПИ:

$$pT = \frac{\text{ИПИ}}{2}. \quad (8.1)$$

Например, ИПИ *n*-нитрофенола составляет 5.6–7.6 единиц рН. Показатель титрования этого индикатора равен

$$pT = \frac{\text{ИПИ}}{2} = \frac{5.6 + 7.6}{2} = 6.6.$$

Рассмотрим кривую титрования 0.1000 моль/дм^3 раствора хлороводородной кислоты 0.1000 моль/дм^3 раствором гидроксида калия (см. пример 8.1). В данном случае точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности ($\text{pH} = 7.00$). На первый взгляд, может показаться, что должен быть обязательно использован такой индикатор, окраска которого меняется при значении $\text{pH} = 7.00$, т. е. как раз в точке эквивалентности данного титрования, например, лакмус.

Однако учитывая чрезвычайно резкий скачок pH , для фиксирования ТЭ можно использовать, например, метиловый оранжевый, ИПИ (3.2–4.4) которого попадает на скачок титрования, или фенолфталеин, ИПИ (8.0–9.8) которого также находится в пределах скачка кривой титрования (рис. 8.7).

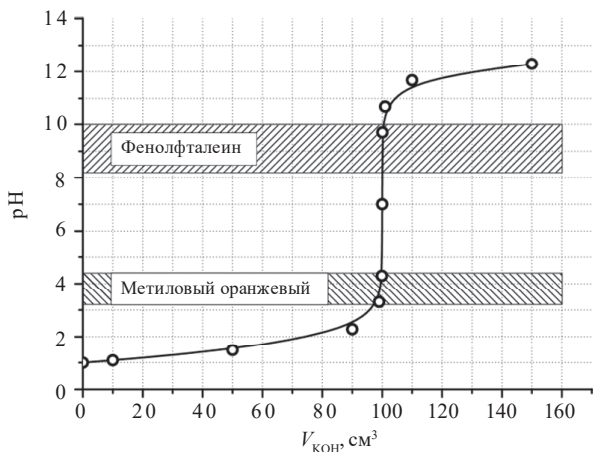


Рис. 8.7. Кривая титрования 0.1000 моль/дм^3 раствора хлороводородной кислоты 0.1000 моль/дм^3 раствором гидроксида калия

При титровании уксусной кислоты (см. пример 8.3) из трех наиболее используемых индикаторов могут быть применены фенолфталеин и лакмус, так как их значения pT , 9.0 и 7.0 соответственно, лежат в пределах скачка титрования (рис. 8.8). Что касается метилового оранжевого, то резкое изменение его окраски, отвечающее

значению pH 4.0, появляется в тот момент, когда оттитровано незначительное от общего количество уксусной кислоты.

Таким образом, применение этого индикатора при титровании уксусной кислоты неприемлемо.

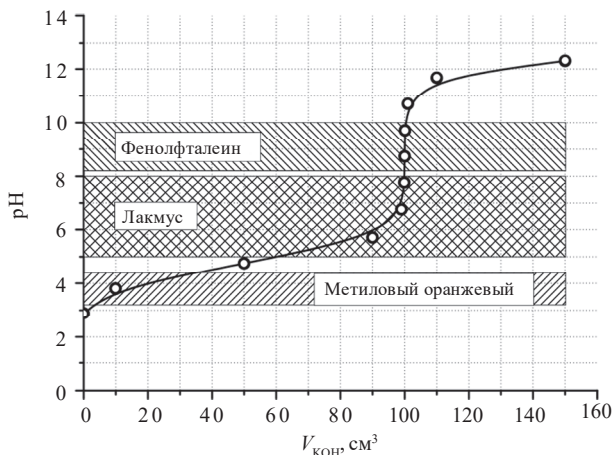


Рис. 8.8. Кривая титрования 0.1000 моль/дм³ раствора уксусной кислоты 0.1000 моль/дм³ раствором гидроксида калия

Для фиксирования ТЭ при титровании водного раствора аммиака раствором хлороводородной кислоты (см. пример 8.3) фенолфталеин не может быть использован, поскольку его ИПИ (8.2–10) не находится в пределах скачка титрования (рис. 8.9). Для этой цели может быть использован метиловый красный (ИПИ 4.2–6.2).

Рассмотренные примеры подтверждают основное правило выбора индикатора: для каждого данного титрования можно применять только те индикаторы, показатели титрования которых лежат в пределах скачка pH на кривой титрования.

8.6. Индикаторные погрешности

Выше было показано, что величина pT индикатора, отвечающая к. т. т., как правило, не совпадает со значением pH раствора в ТЭ. Это вызывает индикаторную погрешность титрования. Вследствие

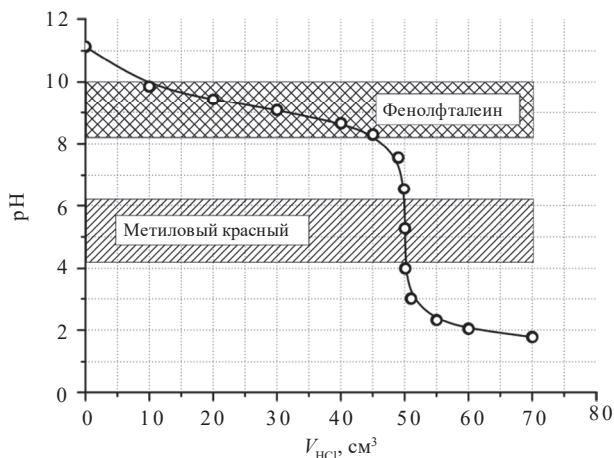


Рис. 8.9. Кривая титрования 0.1000 моль/дм³ раствора аммиака 0.1000 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты

несовпадения pT выбранного индикатора и pH титруемого раствора в точке эквивалентности раствор обычно либо несколько перетитровывают (титрование заканчивается после достижения ТЭ), либо, наоборот, недотитровывают (титрование заканчивается до достижения ТЭ). Погрешность титрования может быть положительной (перетитрование) или отрицательной (недотитрование).

В результате после окончания титрования раствор содержит некоторый избыток кислоты или основания. В зависимости от того, какой силы кислота или основание остается в растворе после окончания титрования, выделяют водородную (H^+), гидроксильную (OH^-), кислотную (HA) и основную ($MeOH$) индикаторные погрешности.

Водородная погрешность (или H^+ -погрешность) вызвана избытком H^+ -ионов в титруемом растворе, когда значение pT меньше, чем pH в точке эквивалентности: $pT < pH_{TЭ}$. Она возникает в двух случаях:

- при недотитровании сильной кислоты сильным основанием;
- при перетитровании сильного или слабого основания сильной кислотой.

Гидроксильная погрешность (или OH^- -погрешность) вызвана избытком OH^- -ионов в титруемом растворе, когда $pT > pN_{TЭ}$. Возникает в двух случаях:

а) при перетитровании сильной или слабой кислоты сильным основанием;

б) при недотитровании сильного основания сильной кислотой.

Кислотная погрешность (или HA -погрешность) вызвана присутствием слабой кислоты в растворе после окончания титрования. Возникает в случае недотитрования слабой кислоты сильным основанием, $pT < pN_{TЭ}$.

Основная погрешность (или MeOH -погрешность) вызвана присутствием в растворе после окончания титрования слабого основания. Возникает в единственном случае: при недотитровании слабого основания сильной кислотой. При этом $pT > pN_{TЭ}$.

Пример 8.4. Выберите индикатор для фиксирования ТЭ и определите тип и знак индикаторной погрешности при титровании 100.0 см^3 0.1000 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты 0.1000 моль/дм^3 раствором гидроксида калия.

Р е ш е н и е. Для выбора индикатора необходимо построить кривую титрования. Построение кривой титрования 100.0 см^3 0.1000 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты 0.1000 моль/дм^3 раствором гидроксида калия представлено в примере 8.2.

При титровании уксусной кислоты можно использовать, например, *о*-крезолфталеин и тропеолин 000, так как их значения pT 9.0 и 8.25 соответственно лежат в пределах скачка титрования (рис. 8.10).

При использовании *о*-крезолфталеина возникает гидроксильная (OH^-) погрешность, так как в растворе после окончания титрования присутствует избыточное количество титранта KOH – сильного основания. Знак погрешности «+».

Кислотная (HA) погрешность возникает при титровании уксусной кислоты в присутствии тропеолина 000, поскольку после изменения окраски индикатора в растворе будет присутствовать некоторое количество неоттитрованной слабой молекулярной кислоты CH_3COOH . Знак погрешности «-».

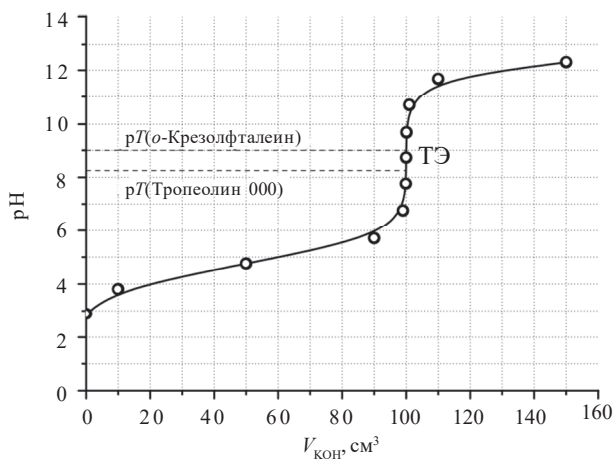


Рис. 8.10. Кривая титрования 100.0 см^3 0.1000 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты 0.1000 моль/дм^3 раствором гидроксида калия

Индикаторная погрешность определения уксусной кислоты методом кислотно-основного титрования будет наименьшей при использовании *о*-крезолфталеина, поскольку его значение pT более близко к значению $pH_{\text{ТЭ}} = 8.73$, чем у тропеолина 000.

9. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

9.1. Общая характеристика

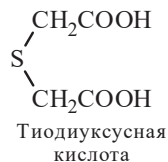
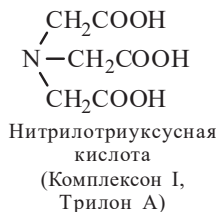
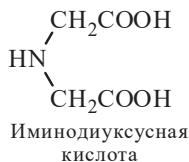
Титриметрический метод анализа, основанный на реакциях образования комплексных соединений, называется *комплексометрией*.

Известно большое количество монодентатных неорганических и органических лигандов, однако в настоящее время они находят ограниченное применение в качестве титрантов. Их применению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы устойчивости соответствующих комплексов мало различаются между собой. Поэтому при увеличении количества добавленного лиганда концентрация ионов металла изменяется постепенно и кривая титрования не имеет скачка.

Полидентатные органические реагенты (комплексоны), реагирующие с ионами металлов в простом стехиометрическом соотношении (чаще всего 1 : 1), находят более широкое применение. Наибольшее значение имеет их применение в титриметрическом анализе, где на основе комплексонов возник и успешно развивается большой раздел аналитической химии, получивший название *комплексометрия*.

Термин «комплексоны» был предложен в 1945 г. профессором Цюрихского университета Герольдом Шварценбахом для органических реагентов, содержащих иминодиацетатные фрагменты $-N(CH_2COOH)_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами.

Примерами комплексонов являются иминодиуксусная кислота, нитрилотриуксусная кислота, тиодиуксусная и т. д.:



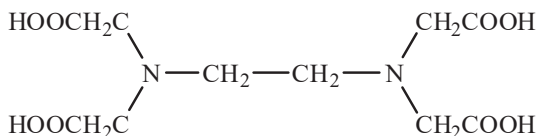
Сейчас известно большое количество сходных соединений, в которых вместо алкилкарбоксильных групп введены другие кислотные группы: алкилфосфоновые, алкиларсоновые, алкилсульфоновые и др. Все они объединяются под общим названием «комплексонаты».

В настоящее время под этим термином понимаются полиденатные лиганды, сочетающие в молекуле кислотные и основные комплексообразующие центры, расположенные таким образом, что при их взаимодействии с катионами металлов происходит образование не менее двух циклов. Комплексонаты относят к хелатообразующим лигандам, а их комплексные соединения – комплексонаты – к хелатам.

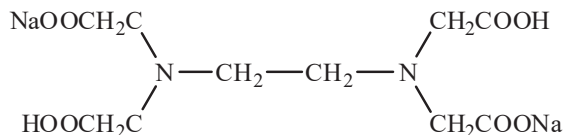
В настоящее время в комплексонометрии применяются в качестве комплексообразующих веществ почти исключительно аминополикарбоновые кислоты, среди которых главное место принадлежит этилендиаминтетрауксусной кислоте (Комплексон II, Хелатон II, H_4Y).

9.2. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее свойства

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) – это исторически первый комплексон, известный также под названиями Комплексон II, Хелатон II:



Однако из-за низкой растворимости сама кислота не подходит для приготовления раствора титранта. Для этой цели используют ее динатриевую соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (ЭДТА, Комплексон III, Трилон Б):

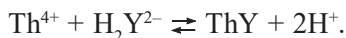
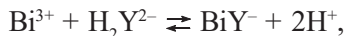
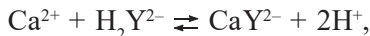


Раствор ЭДТА можно готовить по точной навеске, так как после продолжительного высушивания при 80°C ее состав отвечает дигидрату $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако реагент может содержать посторонние примеси в количествах, влияющих на точность определения, поэтому его концентрацию устанавливают в присутствии индикатора эриохромчерного Т по стандартному раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в хлороводородной кислоте.

9.3. Особенности комплексообразования ЭДТА с ионами металлов

Образование комплексного соединения при взаимодействии ЭДТА с катионом происходит путем вытеснения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного координационного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп.

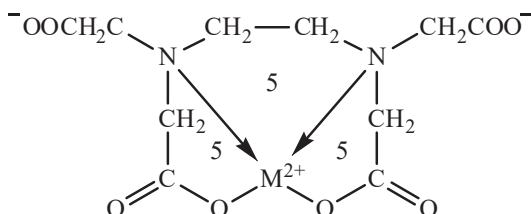
В результате реакции взаимодействия молекулы ЭДТА с катионом металла образуется комплекс с соотношением компонентов 1 : 1, независимо от заряда катиона:



Следовательно, при вычислении результатов комплексонометрического титрования вместо нормальной концентрации титранта

удобнее использовать молярную концентрацию, а вместо молярной массы эквивалента вещества – его молярную массу.

Образующиеся комплексные соединения очень прочны. Высокая устойчивость комплексов металлов с ЭДТА обусловлена наличием в молекуле лиганда шести функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода, т. е. ЭДТА представляет собой шестидентатный лиганд. Молекула ЭДТА связана с катионом металла посредством четырех атомов кислорода и двух атомов азота с образованием структуры, в которой реализуются несколько хелатных циклов. Так, для ионов металлов с координационным числом 4 количество образующихся пятичленных хелатных циклов равно 3:



Большое число хелатных циклов в комплексонатах и связанный с этим хелатный эффект являются одной из главных причин высокой устойчивости этих комплексов.

В общем виде образование комплексонов с ЭДТА можно описать реакцией



Как следует из реакции взаимодействия ЭДТА с ионами металлов, процесс комплексообразования сопровождается отщеплением двух протонов при взаимодействии с каждым ионом металла. Для избежания повышения кислотности, которое может привести к недостаточно полному связыванию ионов металлов, особенно в случае малоустойчивых комплексов, обычно используют буферные растворы (аммиачный, тартратный и пр.).

ЭДТА является универсальным реагентом, т. е. взаимодействует с катионами очень многих металлов, поэтому по селективности уступает другим титрантам.

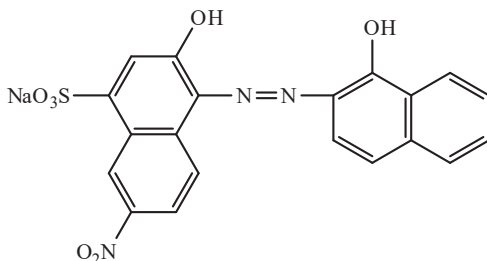
9.4. Индикаторы в комплексонометрии

В комплексонометрическом титровании точку эквивалентности устанавливают как визуально, так и с использованием таких инструментальных методов анализа, как потенциометрические, амперометрические, фотометрические и др. На практике наиболее часто для этой цели используют все же индикаторы.

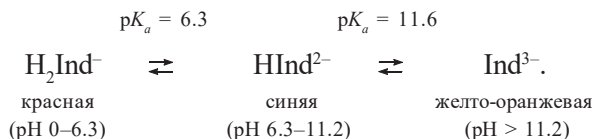
Индикаторы комплексонометрии, так называемые *металлохромные индикаторы*, – это соединения, изменяющие окраску в зависимости от концентрации иона металла. Металлохромные индикаторы, как правило, являются многоосновными органическими кислотами, которые с ионами титруемого металла образуют окрашенные комплексные соединения, менее устойчивые по сравнению с их комплексонатами.

Число индикаторов, используемых в комплексонометрическом титровании, сегодня превышает сотню. Первыми индикаторами в комплексонометрии, которые и в настоящее время находят широкое применение, являются эриохромчерный Т и мурексид.

Эриохромчерный Т (хромоген черный специальный ЕТ-00, натриевая соль (1-окси-2-фенилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфонокислоты) – краситель из группы азокрасителей:



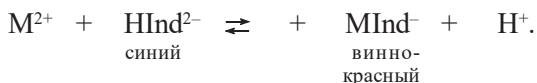
Поскольку эриохромчерный Т является слабой трехосновной кислотой H_3Ind , его окраска зависит от значения pH раствора:



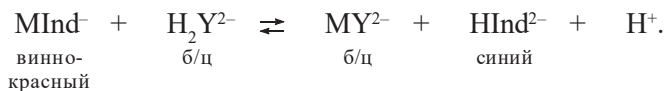
С катионами двухвалентных металлов (магний, кальций, цинк и др.) этот индикатор образует комплексы винно-красного цвета. В соответствии с этой схемой при образовании комплексов ионов металлов с индикатором в области $\text{pH} < 6$ изменение окраски раствора при титровании будет едва заметным. В то же время при значениях pH от 7 до 11 окраска будет изменяться из красной в синюю, а при pH выше 12 – из красной в оранжевую.

Итак, для получения четкого перехода цвета (винно-красный \rightarrow синий), титрование с эриохромчерным Т проводят в щелочной среде при pH от 7 до 11.

При добавлении индикатора в раствор, имеющий значение pH 7–11, доминирующий в таком растворе анион HInd^{2-} взаимодействует с ионом металла, образуя окрашенное в винно-красный цвет соединение:

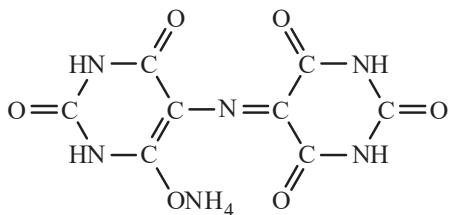


При последующем титровании раствором комплексона III эти комплексы разрушаются: ионы металла связываются комплексонном в более прочные (менее диссоциирующие) комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор:



В результате винно-красная окраска раствора сменяется синей.

Мурексид представляет собой аммонийную соль пурпуровой кислоты



которая в водном растворе диссоциирует на катион NH_4^+ и анион Ind^- .

В кислой и нейтральной среде мурексид окрашивает растворы в красный цвет, в слабощелочной – в красно-фиолетовый. В более щелочной среде ($\text{pH} > 9$) его цвет меняется на сине-фиолетовый. С ионами металлов мурексид образует хелатные комплексы, чаще всего окрашенные в желтый или оранжевый цвет, тогда как кальций образует красно-розовые комплексы. Поэтому с мурексидом титрование также проводят в щелочной среде. В связи с тем, что в водных растворах мурексид быстро разрушается, его растворы готовят непосредственно перед анализом.

9.5. Способы комплексометрического титрования

В комплексометрии, кроме прямого, обратного и косвенного титрования, применяется и заместительное титрование.

Прямое титрование – наиболее распространенный прием. К анализируемому раствору после установления необходимого значения pH подходящим буферным раствором прибавляют раствор титранта до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности. По результатам титрования рассчитывают содержание определяемого элемента.

Прямое титрование применяют в случае, если есть возможность подобрать соответствующий индикатор, если в условиях кислотности, необходимой для титрования, определяемый ион металла не осаждается в виде гидроксида и если взаимодействие между катионом металла и ЭДТА происходит достаточно быстро. В противном случае обычно прибегают к другим методам титрования.

Прямым титрованием раствором ЭДТА в присутствии металлохромных индикаторов можно определять большинство ионов металлов (около 30).

Обратное титрование основано на добавлении к титруемому раствору избыточного количества ЭДТА, раствор оставляют на некоторое время, чтобы прошла реакция, или ускоряют процесс взаимодействия, подогревая раствор. Затем избыток ЭДТА титруют раствором соли другого металла, для которого реакция с комплек-

соном соответствует всем требованиям, предъявляемым к реакциям комплексонометрического титрования.

Ионы металла для титрования избытка ЭДТА в методе обратного титрования должны образовывать окрашенное соединение с металлохромным индикатором, и условная константа устойчивости комплекса с ЭДТА должна быть ниже, чем комплекса ЭДТА с определяемым ионом, но не меньше 10^8 . Обычно для этих целей используют соли магния, цинка или меди.

Заместительный метод используют наряду с методом обратного титрования тогда, когда невозможно прямое титрование определяемого иона металла. Вытеснительное титрование может до некоторой степени повысить селективность определения ряда ионов.

Заместительное титрование основано на добавлении к раствору определяемого металла избыточного количества менее прочного комплексоната другого металла, например магния или цинка, определенной концентрации. При этом определяемый ион металла вытесняет в эквивалентном количестве ион металла из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА, который затем оттитровывают раствором ЭДТА в присутствии подходящего индикатора.

Косвенное титрование применяют для определения анионов, не образующих комплексов с ЭДТА. В этом случае анионы (сульфид-, сульфат-, фосфат-ионы и др.), содержащиеся в анализируемом растворе, осаждают избыточным количеством стандартного раствора какого-либо иона металла, осадок отделяют и в фильтрате определяют содержание не вступивших в реакцию с анионами ионов металла титрованием стандартным раствором ЭДТА.

10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

10.1. Общая характеристика

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях окисления – восстановления. Так же, как и в любых других титриметрических методах анализа, количественное определение химических веществ в этих методах осуществляется путем точного измерения объема раствора титранта, вступающего в реакцию взаимодействия.

Достижение точки эквивалентности в методах окислительно-восстановительного титрования устанавливают визуально (безындикаторное и индикаторное титрование) или инструментально.

В титриметрических окислительно-восстановительных методах используют индикаторы двух типов: окислительно-восстановительные и специфические.

Окислительно-восстановительные индикаторы – это соединения, в основном органические, изменяющие свою окраску при изменении потенциала системы. Так же, как и при кислотно-основном титровании, интервал перехода окраски индикатора должен лежать внутри скачка на кривой титрования. Очень распространены в качестве редокс-индикаторов дифениламин и его производные.

Специфические индикаторы – это вещества, образующие интенсивно окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Например, при титровании йода используют специфический индикатор – крахмал, образующий темно-синее соединение с йодом.

Наиболее распространенным из инструментальных (физико-химических) методов определения точки эквивалентности является потенциометрический метод, основанный на измерении в процессе титрования потенциала погруженного в титруемый раствор электрода.

10.2. Методы окислительно-восстановительного титрования

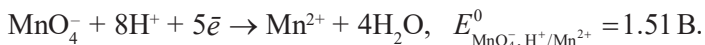
Существует большое количество различных методов окислительно-восстановительного титрования. По характеру титранта выделяют оксидиметрию, метод определения восстановителей с применением титранта-окислителя и редуктометрию, метод определения окислителей с применением титранта-восстановителя. Также методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют по используемому титранту, например, йодометрия, перманганатометрия, броматометрия, дихроматометрия и др.

Рассмотрим основные виды окислительно-восстановительного титрования.

Перманганатометрия

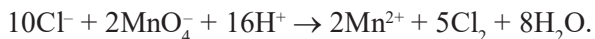
Этот метод окислительно-восстановительного титрования основан на реакции окисления определяемого вещества раствором KMnO_4 . Перманганат калия – один из первых титриметрических реагентов, введенный в практику химического анализа французским химиком Фредериком Маргеритом в 1846 г.

Перманганат калия применяют для определения многих неорганических и органических веществ. Перманганатометрическое определение неорганических веществ основано на реакции перманганата калия с восстановителями преимущественно в кислой среде по схеме



Из значения потенциала полуреакции в кислом растворе видно, что перманганат калия является сильным окислителем.

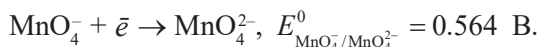
Для подкисления раствора чаще всего используют серную кислоту. Хлороводородную кислоту почти не используют, так как в ее присутствии возможно частичное окисление хлорид-ионов перманганатом:



Эта реакция является причиной повышенного расхода титранта.

Азотная кислота, особенно содержащая примеси оксидов азота, вызывает ряд побочных процессов и может также частично окислять определяемое вещество.

Некоторые органические вещества можно определять данным методом, используя восстановление MnO_4^- -ионов в щелочной среде по схеме



Перманганат калия не является первичным стандартом, так как кристаллический препарат всегда содержит некоторое количество диоксида марганца MnO_2 и другие продукты разложения.

Раствор KMnO_4 неустойчив, поскольку вода, обладающая окислительно-восстановительными свойствами, может восстанавливать перманганат:

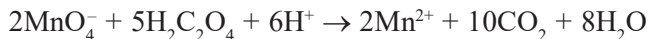


Эта реакция протекает медленно, но оксид марганца (IV) и прямой солнечный свет катализируют процесс разложения перманганата калия. Поэтому его растворы следует готовить, используя чистую воду, и хранить в темных склянках.

Свежеприготовленный раствор KMnO_4 нагревают до кипения, после чего удаляют MnO_2 фильтрованием через невосстанавливающий фильтр, например, через стеклянный пористый фильтр. Оставляют раствор при комнатной температуре в течение нескольких (7–10) дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствие которых в дистиллированной воде полностью исключить нельзя (пыль, следы органических соединений и т. д.). Затем снова фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Удаление MnO_2 фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов. Приготовленный раствор хранят в темных сосудах со стеклянными пробками, тщательно очищенными от смазки и старого осадка MnO_2 .

Концентрацию раствора перманганата калия устанавливают по безводному оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой



относится к типу автокаталитических. Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается.

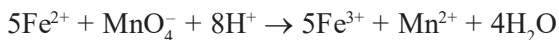
Для установления концентрации перманганата калия применяют также железоаммонийные квасцы (соль Мора) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, металлическое железо, гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

При титровании перманганатом редко применяют специальные индикаторы, так как сам перманганат имеет интенсивную окраску и избыточная капля реагента легко обнаруживается по собственной окраске. Титрование раствора до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с, – обычный способ фиксирования точки эквивалентности в перманганатометрии.

Практическое применение перманганатометрии весьма многообразно.

Определение неорганических соединений проводят прямым, обратным и косвенным методами.

Прямым титрованием определяют многие неорганические ионы, находящиеся в низшей степени окисления, например ионы As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , H_2O_2 , U^{4+} , Ti^{3+} , оксалат-ион и др. Одним из наиболее важных практических применений перманганатометрии является прямое определение железа. Пробу, содержащую только железо (II), титруют в сернокислом растворе в соответствии с уравнением



до появления бледно-розового окрашивания раствора, вызванного избыточной каплей перманганата калия.

Обратное титрование используют, например, для определения нитрит-ионов по реакции



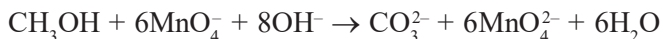
Прямое титрование невозможно, поскольку нитрит в кислой среде неустойчив,



поэтому добавляют избыточное количество перманганата и через некоторое время оттитровывают непрореагировавший остаток стандартным раствором соли Мора.

Многие другие ионы, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, можно определять косвенно. Этим методом могут быть определены, например, катионы кальция, стронция, бария, свинца, цинка и др., образующие малорастворимые оксалаты. Ионы металлов сначала осаждают в виде оксалатов, затем после фильтрования и тщательного промывания растворяют осадок в кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом калия.

Перманганатометрическое окисление органических соединений происходит в щелочной среде. Органические соединения при этом обычно окисляются до оксида углерода (IV). Однако реакции с органическими веществами обычно протекают очень медленно (с небольшой скоростью), поэтому прямое титрование применить трудно. В этих случаях используют обратное титрование. К раствору определяемого вещества, например метанола, прибавляют щелочь и избыток перманганата. По окончании реакции восстановления перманганата в щелочной среде:



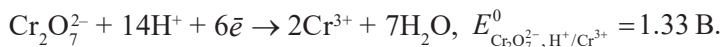
раствор подкисляют и титруют избыток MnO_4^- раствором соли железа (II) или другого подходящего восстановителя.

Перманганатометрия широко используется для определения общей окисляемости воды – величины, характеризующей содержание в воде органических и минеральных веществ.

Дихроматометрия

Дихроматометрический метод основан на окислении определяемого вещества раствором дихромата калия. Важнейшей особенностью дихромата, обусловившей его широкое применение в окислительно-восстановительном титровании, является неустойчивость

промежуточных степеней окисления хрома +5 и +4 и высокое значение потенциала полуреакции в кислой среде:



Стандартный потенциал дихромата ниже, чем у перманганата, но все же достаточно высок. Это позволяет титровать почти все те вещества, которые определяют методом перманганатометрии. Однако преимуществом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является то, что при титровании в солянокислом растворе не наблюдается окисления хлорид-ионов до свободного хлора, как в перманганатометрии.

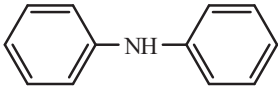
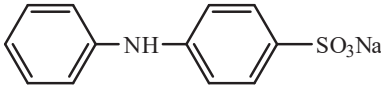
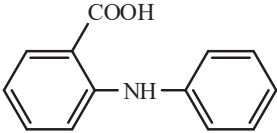
Достоинством метода является и то, что стандартный раствор дихромата калия готовят растворением точной навески реагента в определенном объеме дистиллированной воды, поскольку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ удовлетворяет всем требованиям первичного стандарта. Предварительно дихромат калия должен быть перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150–200 °С. Он хорошо растворим в воде, и полученные растворы устойчивы в течение многих лет, если их предохранять от испарения. Кроме того, растворы дихромата калия можно кипятить длительное время, не опасаясь разложения.

Недостатком титранта является образование в результате реакции ионов хрома (III), придающих раствору зеленую окраску и затрудняющих своей окраской фиксирование точки эквивалентности. Поэтому для установления ТЭ в дихроматометрии применяют окислительно-восстановительные индикаторы. Одним из наиболее широко известных редокс-индикаторов является дифениламин (табл. 10.1). Под действием окислителей дифениламин по необратимой реакции сначала образует бесцветный дифенилбензидин, который затем обратимо окисляется до окрашенного в интенсивный сине-фиолетовый цвет дифенилбензидинфиолетового.

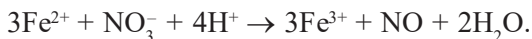
В качестве индикаторов также используют фенилантраниловую кислоту, дифениламиносульфоновую и др. (см. табл. 10.1).

Прямым дихроматометрическим методом определяют восстановители с $E^0 < 1.0 \text{ В}$. Наиболее важным практическим применением дихроматометрии является определение железа в различных пробах после предварительного восстановления до Fe (II).

Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Изменение окраски Red → Ox
Дифениламин 	Бесцветная → сине-фиолетовая
Дифениламинсульфонат натрия 	Бесцветная → синяя
N-фенилантралиновая кислота 	Бесцветная → фиолетово-красная

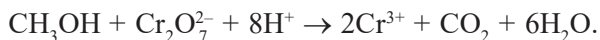
Косвенное определение окислителей дихроматометрически основано на обработке пробы известным избытком Fe (II) и последующем титровании избыточного количества стандартным раствором дихромата калия. Например, нитраты в растворе определяют, обрабатывая пробу раствором соли Мора $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ при кипячении в инертной атмосфере в присутствии молибдат-иона как катализатора:



После охлаждения раствор титруют дихроматом.

Дихроматометрическое определение органических веществ широкого практического применения не получило в связи с неполнотой и медленным протеканием многих реакций. Ряд веществ (метанол, этанол, глицерин, аскорбиновая кислота и др.) легко окис-

ляются дихроматом до CO_2 и H_2O , и их дихроматометрическое определение имеет практическое значение. Например, анализ метанола проводят при нагревании его в среде серной кислоты:



Дихроматометрический метод используется в качестве арбитражного для определения химического потребления кислорода – величины, характеризующей содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях.

Йодометрия

Основу *йодометрических методов* составляет полуреакция

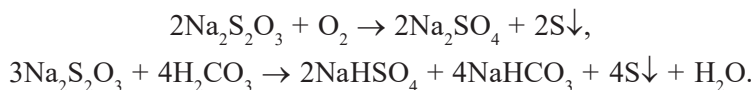


Уравнение записано схематично, так как на практике для увеличения растворимости йода используют растворы йодида калия, а в этой системе образуются йодидные комплексы типа I_3^- .

Численное значение стандартного потенциала пары I_2/I^- показывает, что существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом (т. е. пары с $E^0 < 0.54 \text{ В}$), и имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться йодид-ионами (т. е. пары с $E^0 > 0.54 \text{ В}$). Таким образом, реакцию можно использовать для определения и восстановителей, и окислителей. Отсюда титриметрические методы, в основе которых лежит написанная выше полуреакция, делятся на две группы. К первой группе относятся методы, основанные на прямом окислении веществ стандартным раствором йода. Эти прямые, или йодиметрические, методы находят ограниченное применение, так как йод относительно слабый окислитель. Кроме того, устойчивость растворов йода невысока, что объясняется летучестью растворенного вещества. Косвенные, или йодометрические, методы основаны на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодид-ионов. В этих методах титрование йода ведут обычно раствором тиосульфата натрия.

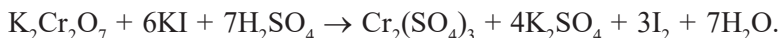
При прямом определении восстановителей рабочим раствором служит раствор йода, стандартные растворы которого готовят его растворением в концентрированном растворе йодида калия, поскольку растворимость йода в воде невелика. В растворе при этом образуется комплексный ион I_3^- , что существенно увеличивает растворимость йода. Хранить раствор следует в темной склянке во избежание окисления йодида и улетучивания образовавшегося йода. Можно раствор приготовить по точной навеске, но чаще всего растворы йода стандартизируют по тиосульфату натрия.

Тиосульфат натрия не удовлетворяет требованиям к первичным стандартам, так как состав соли не соответствует своей химической формуле (кристаллизационная вода при хранении выветривается). Кроме того, раствор тиосульфата натрия неустойчив при хранении и подвержен автоокислению. Под действием кислорода и диоксида углерода воздуха в водных растворах тиосульфат разрушается:

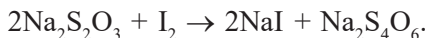


Особенно интенсивно идет разложение на свету. Нестабильность раствора тиосульфата объясняется и влиянием микроорганизмов, так называемых тиобактерий, которые попадают из атмосферы в раствор. Разложение раствора тиосульфата тиобактериями сопровождается интенсивным выделением серы и помутнением раствора. Поэтому его рабочие растворы готовят из перекристаллизованного препарата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ с последующей установкой точной концентрации через 1–2 дня после приготовления по дихромату калия.

Непосредственное титрование дихроматом калия раствора тиосульфата невозможно, поскольку он реагирует со всеми сильными окислителями (дихромат, перманганат, бромат и т. п.) нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения, вначале используя стехиометрическую реакцию между дихроматом и йодидом:



Йод, выделившийся в количестве, эквивалентном дихромату, оттитровывают раствором тиосульфата:



Реакция взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KI протекает относительно медленно, и для того чтобы окисление йодида протекало количественно, важно тщательно соблюдать экспериментальные условия: сравнительно высокую концентрацию йодида и кислоты, время протекания реакции, а также порядок приливания реагентов.

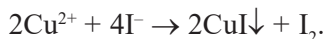
Наиболее широко используемым индикатором как в прямых, так и в косвенных методах является раствор крахмала. Так, точку эквивалентности при титровании раствором йода фиксируют по появлению синей окраски комплекса йода с крахмалом, а исчезновение синей окраски свидетельствует о достижении точки эквивалентности в косвенных йодометрических методах. Заметную синюю окраску с крахмалом дают даже незначительные количества йода (до $2 \cdot 10^{-7}$ моль).

Йодометрия является весьма универсальным методом. Йодометрически можно определять восстановители, окислители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но взаимодействующие с окислительно-восстановительными системами.

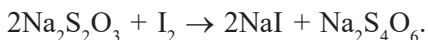
Йодометрический метод широко используется для определения меди при анализе различных объектов: медьсодержащих сельскохозяйственных препаратов, сплавов и руд в металлургической промышленности и т. д. Он обладает высокой точностью.

Ионы меди (II) не могут быть определены прямым или обратным йодиметрическим титрованием, так как они находятся в максимально окисленной форме и йод является более сильным окислителем по сравнению с ионами Cu^{2+} ($E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0$). Поэтому для их определения применяют косвенное йодометрическое титрование. Для этого к анализируемому раствору добавляют избыток раствора йодида калия, при этом ионы меди (II) восстанавливаются до меди (I) с образованием нерастворимого белого осадка CuI и вы-

делением свободного йода в количестве, эквивалентном содержанию ионов меди (II) в растворе:



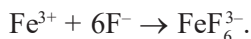
Затем образовавшийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Исходя из объема раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание меди в пробе.

Для того чтобы реакция взаимодействия ионов меди (II) с йодид-ионами протекала достаточно полно, в нужном направлении, необходим большой избыток йодида калия. Существенное значение для протекания реакции имеет и кислотность раствора, хотя ионы водорода не принимают в ней участия и не являются продуктом реакции. Необходимо создание слабокислой среды для предотвращения гидролиза соли меди (II). Определение следует проводить при значениях pH 2–4.

Йодометрическому определению меди (II) мешает железо (III), взаимодействие которого с йодидом калия также сопровождается выделением йода. Его влияние устраняют добавлением фторида натрия или аммония, при этом ионы Fe^{3+} связываются в прочное бесцветное комплексное соединение:



10.3. Методы предварительного окисления и восстановления

Определяемые компоненты могут находиться в растворе в различных степенях окисления. Поэтому перед титрованием необходимо количественно перевести определяемое вещество в одну степень окисления, подходящую для взаимодействия с титрантом. Например, для определения железа в железных рудах на анализ обычно поступают пробы, содержащие железо (II) и железо (III). Титрование окислителями – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. – возможно

только после перевода определяемого железа в низшую степень окисления.

Для перевода определяемого вещества в одну степень окисления используют вспомогательные реагенты, к которым предъявляются следующие требования:

- 1) вспомогательные реагенты должны быть более сильными окислителями и восстановителями, чем определяемые вещества;
- 2) окисление или восстановление должно быть достаточно избирательным;
- 3) предварительное восстановление или окисление должно протекать быстро и количественно, для чего обычно вводят большой избыток восстановителя или окислителя;
- 4) избыток вспомогательных реагентов перед титрованием должен быть удален из раствора полностью и быстро.

Рассмотрим некоторые наиболее часто применяемые реагенты для перевода веществ в нужную степень окисления.

Восстановители

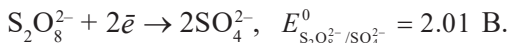
Использование *металлов* (Zn, Al, Cd, Ag, Bi, Cu и др.) с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала является наиболее универсальным методом для предварительного восстановления.

Их используют в виде гранул, стержней, порошка. Избыток восстановителя – твердого металла – легко удаляется фильтрованием с последующим промыванием металла подходящей промывной жидкостью. Однако более удобно использовать редукторы – стеклянные колонки, заполненные гранулами или порошком металлов, через которые пропускают анализируемый раствор.

Достаточно сильными и широко применяемыми восстановителями являются такие *газообразные вещества*, как сероводород и оксид серы (IV). Реакции с участием обоих реагентов часто протекают медленно, для полного восстановления требуется полчаса или больше. Кроме того, оба газа токсичны. Поэтому предпочитают применять другие восстановители. Избыток обоих реагентов легко удалить кипячением подкисленного раствора.

Окислители

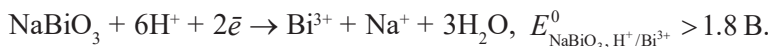
Персульфат (пероксодисульфат) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислых растворах является очень сильным окислителем, переводящим в присутствии ионов серебра (катализатор) Mn^{2+} в MnO_4^- , Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. д. по полуреакции



Избыток реагента легко разрушается при кипячении в течение нескольких минут:



Висмутат натрия NaBiO_3 – чрезвычайно сильный окислитель, способный, например, количественно окислить Mn^{2+} в MnO_4^- , Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{3+} в Ce^{4+} в соответствии с полуреакцией

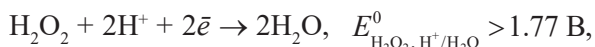


Избыток реагента удаляют фильтрованием, поскольку это малорастворимое соединение.

Пероксид водорода или *натрия* в щелочной среде используют для окисления Cr^{3+} в CrO_4^{2-} , Mn^{2+} в MnO_2 и других по полуреакции



В кислых растворах этот реагент количественно окисляет Fe^{2+} в Fe^{3+} и I^- в I_2 по соответствующей полуреакции



но восстанавливает $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} и MnO_4^- до Mn^{2+} по полуреакции



Избыток реагента легко разрушается при непродолжительном нагревании



11. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

11.1. Общая характеристика метода

Гравиметрический метод анализа – это метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде малорастворимого соединения определенного состава.

В основе гравиметрического анализа лежат реакции осаждения. Однако далеко не все эти реакции пригодны для гравиметрического анализа, хотя многие из них можно с успехом применять в качественном анализе.

Гравиметрический метод анализа имеет сильные и слабые стороны и существует достаточное число аналитических задач, когда гравиметрический анализ представляется наилучшим способом их решения.

Этот метод анализа характеризуется следующими достоинствами:

1) высокой точностью.

Высокая точность анализа является наиболее существенным достоинством гравиметрического метода. Обычно погрешность гравиметрического определения составляет 0.1–0.2 %;

2) тем, что метод является абсолютным (безталонным) методом.

К числу достоинств гравиметрического анализа относится также отсутствие каких-либо стандартизаций и градуировок по стандартным образцам, необходимых почти в любом другом аналитическом методе, т. е. гравиметрия является абсолютным (безталонным) методом. Для расчета результатов гравиметрического анализа требуется знание лишь молярных масс и стехиометрических соотношений;

3) определением основных компонентов пробы.

Чаще всего гравиметрический метод применяют для определения макрокомпонентов (основных компонентов пробы), для ана-

лиза эталонов, используемых в других методах, в арбитражном анализе и т. д.

- 4) широким практическим применением;
- 5) доступностью и простотой оборудования;
- 6) тем, что метод является арбитражным.

Благодаря высокой точности гравиметрия используется при арбитражных анализах, которые проводят в случае возникновения разногласий результатов, полученных другими методами анализа.

Недостатками гравиметрии являются:

- 1) длительность определений.

Длительность определений – существенный недостаток гравиметрического метода. Это практически исключает применение гравиметрического анализа, например, для текущего технологического контроля производства и там, где быстрота выполнения анализа имеет решающее значение;

- 2) неизбирательность реакций осаждения.

Селективность гравиметрического анализа невысока в связи с отсутствием соответствующих реагентов на большинство ионов. Одним из наиболее селективных является гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксимата, но такие примеры единичны, и гравиметрический метод, как правило, требует предварительного химического разделения с целью выделения анализируемого компонента;

- 3) невысокая чувствительность.

Предел обнаружения гравиметрического метода ограничивается растворимостью осадка и чувствительностью весов;

- 4) загрязнение осадка.

Получить абсолютно чистый осадок невозможно. В процессе осаждения происходит переход присутствующих в растворе посторонних веществ в осадок. Основной причиной загрязнения осадка является *соосаждение* – процесс осаждения обычно растворимых соединений вместе с нерастворимым осадком.

11.2. Основные этапы гравиметрического метода анализа

К основным этапам гравиметрического анализа в методе осаждения в общем случае относятся следующие:

- 1) взятие (взвешивание) навески анализируемого образца;
- 2) растворение навески анализируемого образца;
- 3) осаждение, т. е. получение осаждаемой формы определяемого компонента;
- 4) фильтрование, т. е. отделение осадка от маточного раствора;
- 5) промывание осадка;
- 6) высушивание и (при необходимости) прокаливание осадка до постоянной массы, т. е. получение весовой формы;
- 7) взвешивание весовой формы;
- 8) расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

Рассмотрим кратко каждую из этих операций.

Взвешивание (взятие) навески

Взвешивание исходной навески анализируемого вещества проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания ± 0.0002 г. Обычно навеску помещают в чистый сухой стеклянный бюкс, предварительно взвешенный на тех же аналитических весах. По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу навески.

Растворение

Взяв навеску вещества, приступают к ее растворению (или разложению). В качестве растворителей обычно используют воду, кислоты (и их смеси), щелочи или окислители.

Осаждение

После растворения определяемый компонент X осаждают осадителем R:



в виде какого-либо малорастворимого соединения (или выделяют в элементарном виде).

Осаждение считают важнейшей операцией гравиметрического анализа. При выполнении ее необходимо правильно выбрать осадитель, рассчитать его объем, соблюсти определенные условия осаждения, убедиться в полноте осаждения иона из раствора.

К осадителю предъявляют следующие требования:

1) осадитель должен быть селективным и образовывать с определяемым компонентом наименее растворимое соединение.

Выбираемый осадитель должен обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону. В противном случае приходится предварительно удалять ионы, мешающие определению. Такая селективность особенно характерна для органических реагентов, находящихся применение не только в качественном, но и в количественном анализе;

2) осадитель должен быть по возможности летучим.

В качестве осадителя всегда предпочитают более летучее вещество, если примеси его не будут полностью удалены из осадка промыванием, то они улетучатся при последующем прокаливании. Например, для осаждения ионов Ba^{2+} в виде сульфата бария используют серную кислоту, а не ее растворимые соли (Na_2SO_4 , K_2SO_4), так как кислота более летуча. По тем же соображениям ион Fe^{3+} осаждают из раствора действием летучего аммиака, а не КОН или NaOH;

3) осадитель выбирают, исходя из требований, предъявляемых к осадку.

При гравиметрических определениях методом осаждения к раствору, содержащему определяемый компонент, добавляют необходимое количество реагента, реакция которого с определяемым веществом сопровождается выпадением осадка. Образовавшийся осадок тем или иным образом отделяют от раствора, отмывают от посторонних веществ, высушивают, если необходимо, прокаливают. При этом осадок большей частью превращается в новое вещество точно известного состава, которое взвешивают на аналитических весах. Вследствие этого в гравиметрическом анализе различают осаждаемую форму и весовую форму.

Осаждаемая форма – это соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора. Получающийся осадок должен удовлетворять ряду требований:

1) осаждаемая форма должна обладать достаточно малой растворимостью (не более 10^{-6} моль/дм³).

Например, ион Ba^{2+} образует несколько малорастворимых солей: карбонат, оксалат, хромат и сульфат. Произведения растворимости их таковы: $8.0 \cdot 10^{-9}$ – $BaCO_3$; $1.6 \cdot 10^{-7}$ – BaC_2O_4 ; $2.4 \cdot 10^{-10}$ – $BaCrO_4$; $1.1 \cdot 10^{-10}$ – $BaSO_4$. Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы Ba^{2+} следует осаждать в виде сульфата, имеющего наименьшую величину растворимости;

2) по возможности, осаждаемая форма должна быть крупнокристаллическим осадком.

Кристаллические осадки легко отфильтровываются и хорошо отмываются от примесей;

3) осаждаемая форма должна легко и количественно переходить в весовую форму.

Весовая (или гравиметрическая) форма – это соединение, в виде которого определяемый компонент взвешивают.

К весовой форме предъявляют следующие требования:

1) весовая форма должна точно соответствовать определенной химической формуле.

Если весовая форма не будет удовлетворять этому требованию, то невозможно будет провести вычисление результатов анализа. Например, осадок гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$ в результате прокаливании полностью переходит в оксид железа (III) Fe_2O_3 . Подобно этому при определении алюминия осаждаемая форма – гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ – превращается после прокаливании в весовую – оксид алюминия Al_2O_3 ;

2) весовая форма должна быть устойчивой, т. е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей атмосферы.

Если весовая форма будет легко изменять свой состав вследствие, например, поглощения водяных паров или CO_2 из воздуха, окисления или восстановления, разложения и т. д., то при этом

нарушается то соответствие состава осадка формуле, о котором говорилось выше;

3) содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньше.

Вполне понятно, что чем меньше содержание анализируемого компонента во взвешиваемом осадке, тем меньше будут сказываться погрешности взвешивания на результатах анализа.

Перечисленные выше требования к осадкам в значительной мере определяют выбор осадителя.

Необходимый объем осадителя вычисляют, исходя из содержания осаждаемого иона в растворе, а следовательно, и из величины навески анализируемого вещества.

Опытным путем установлено, что для практически полного осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, поскольку это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта, кроме того, избыток осадителя увеличивает загрязнение осадка вследствие соосаждения.

Старение

Совокупность сложных физико-химических процессов, протекающих при выдерживании кристаллического осадка под маточным раствором в течение более или менее длительного времени называют *старением* (созреванием) осадка. При этом образовавшийся осадок находится в динамическом равновесии с маточным раствором. Происходит самопроизвольный рост более крупных кристаллов за счет растворения мелких частиц, совершенствуется кристаллическая структура осадка, сокращается его удельная поверхность, вследствие чего десорбируются и переходят в раствор примеси поглощенных ранее веществ, а окклюдированные (захваченные при выпадении осадка) капельки растворителя (раствора) высвобождаются из осадка. Повышение температуры ускоряет процесс созревания осадка. Созревший осадок является более чистым и легко отделяется от маточного раствора при фильтровании.

Фильтрация и промывание

Фильтрация и промывание осадков являются весьма важными и ответственными операциями, от тщательности выполнения которых в значительной мере зависит точность результатов анализа.

Обычно осадок отделяют от раствора фильтрацией через бумажный беззольный фильтр, т. е. фильтр, очищенный от большей части минеральных веществ промыванием хлороводородной или фтороводородной кислотами. При сгорании они оставляют незначительное количество золы, масса которой указана на упаковке беззольных фильтров. Обычно эта масса так мала, что ею можно пренебречь, если же она превышает 0.0002 г, то значение ее приходится вычитать из массы осадка.

Чтобы фильтрация происходила с приемлемой скоростью, вначале через фильтр пропускают прозрачную надосадочную жидкость и только затем количественно переносят осадок на фильтр.

После этого приступают к промыванию осадка.

Промывание необходимо для удаления адсорбированных примесей, которые не улетучиваются при переводе осаждаемой формы в весовую.

Жидкость для промывания выбирают в зависимости от свойств осадка (растворимости осадка, возможности гидролиза при промывании и склонности осадка к пептизации).

Обычно применяют дистиллированную воду, к которой прибавляют небольшое количество веществ, понижающих растворимость осадка и препятствующих пептизации. Однако эти вещества должны легко удаляться из осадка при подготовке его к взвешиванию.

Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки с низкой растворимостью промывают дистиллированной водой, кристаллические осадки с высокой растворимостью (10^{-5} – 10^{-6} моль/дм³) – раствором электролита, содержащего одноименный с осадком ион. Например, осадок CaC_2O_4 ($S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 4.8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) промывают раствором оксалата аммония. По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка.

При промывании аморфных осадков дистиллированной водой происходит их пептизация, т. е. переход в коллоидное состояние, коллоидные частицы переходят через поры фильтра в промывные воды и отфильтровать осадок не удастся. Поэтому промывная жидкость для аморфных осадков должна содержать электролиты-коагулянты, препятствующие пептизации, такие как растворы солей аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 и др.), которые при прокаливании осадка улетучиваются. Кроме того, адсорбированные на поверхности осадка и загрязняющие его ионы при промывании осадка указанными промывными жидкостями замещаются ионами, способными улетучиваться при прокаливании.

Следует иметь в виду, что фильтрование и промывание необходимо заканчивать обязательно за один прием, так как иначе осадок высохнет, растрескается и промыть его будет уже невозможно.

Высушивание (или прокаливание) осадка

Весовая форма может быть получена из осаждаемой формы путем высушивания или, в большинстве случаев, прокаливании осадка до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока разность между результатами двух взвешиваний не будет меньше 0.0002 г. Осадки органических соединений или осадки, полученные в результате реакций с органическими веществами, обычно высушивают в сушильном шкафу при определенной температуре, при этом весовая форма, как правило, совпадает с осаждаемой формой. Осадки неорганических веществ, как правило, прокаливают. Температура прокаливании зависит от природы осадка.

Взвешивание

Взвешивание весовой формы, как и взвешивание исходной навески анализируемого вещества, проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания ± 0.0002 г. Обычно взвешивание осуществляют в предварительно взвешенном тигле, в котором проводят высушивание и прокаливание.

Расчет результатов

Массу определяемого компонента (m_x) по результатам гравиметрического анализа рассчитывают по формуле

$$m_x = m_{\text{вес.ф}} \cdot F. \quad (11.1)$$

Для вычисления массовой доли компонента (ω_x) в образце массой g (г) используют формулу

$$\omega_x = \frac{m_x}{g} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{вес.ф}} \cdot F}{g} \cdot 100 \%. \quad (11.2)$$

Если навеску образца растворяют в мерной колбе вместимостью V_o и на одно определение пипеткой отбирают аликвотную порцию раствора $V_{\text{ал}}$, то формулы (11.1) и (11.2) дополняются множителем $V_o/V_{\text{ал}}$.

Гравиметрический фактор F показывает, какой массе определяемого компонента соответствует 1 г весовой формы.

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и весовой формы с тем, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым:

$$F = \frac{a \cdot M_x}{b \cdot M_{\text{вес.ф}}},$$

где a и b – числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе; M_x и $M_{\text{вес.ф}}$ – молярные массы определяемого вещества и весовой формы, г/моль.

Чем меньше величина F , тем выше чувствительность гравиметрического определения.

В табл. 11.1 приведены примеры расчетов величин гравиметрического фактора для ряда весовых форм.

Гравиметрические факторы для важнейших гравиметрических определений приводятся в справочнике. Пользование гравиметрическими факторами значительно облегчает вычисления, что осо-

Т а б л и ц а 11.1

Гравиметрические (аналитические) факторы F

X	Весовая форма	F
Ba	BaSO ₄	$\text{Ba} \rightarrow \text{BaSO}_4$ $F = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0.5884$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ $F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0.6994$
FeO	Fe ₂ O ₃	$2\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ $F = \frac{2M_{\text{FeO}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0.8998$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2\text{MgO} \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $F = \frac{2M_{\text{MgO}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = 0.2184$

бенно важно в условиях промышленных лабораторий, где имеют дело с большим объемом определений одних и тех же компонентов.

Оценка погрешности

Оценка погрешности измерения (отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента), достоверности полученных результатов важны наряду с определением содержания компонента в анализируемой пробе.

Пример 11.1. Вычислите массовую долю бария в дигидрате хлорида бария массой 0.4872 г, если масса осадка сульфата бария после прокаливании равна 0.4644 г.

Р е ш е н и е. Между Ba и BaSO₄ существует стехиометрическое соотношение



Гравиметрический фактор равен 0.5884 (расчет см. в табл. 11.1). Массовая доля бария связана с массой весовой формы и массой навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соотношением

$$\omega_{\text{Ba}} = \frac{m_{\text{Ba}}}{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \cdot F}{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \%$$

Подставляем численные значения масс весовой формы и навески вещества и рассчитываем массовую долю бария в кристаллогидрате хлорида бария:

$$\omega_{\text{Ba}} = \frac{0.4644 \cdot 0.5884}{0.4872} \cdot 100 \% = 56.08 \%$$

11.3. Примеры важнейших гравиметрических определений

Гравиметрический анализ является одним из наиболее универсальных методов. Он применяется для определения почти любого элемента. Для осаждения применяют как неорганические, так и органические реагенты.

К важнейшим неорганическим осадителям относятся растворы HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NH_3 , AgNO_3 , BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и др.

Органические аналитические реагенты-осадители имеют следующие преимущества по сравнению с неорганическими осадителями:

1) органические реагенты более селективны. Регулируя значение рН раствора, можно достичь селективного, а иногда и специфического осаждения ионов;

2) осадки неорганических ионов с органическими реагентами наиболее полно отвечают требованиям, которые предъявляются к осаждаемой и весовой формам. Растворимость соединений, полученных при взаимодействии органических реагентов с неорганическими ионами, очень мала, что дает возможность при их осаждении и промывании избежать потерь вследствие растворимости. Полнота осаждения, как правило, достигается уже при небольших

избытка осадителя. Эти осадки негигроскопичны, характеризуются достаточной чистотой, почти все обладают кристаллической структурой, поэтому легко фильтруются, имеют стехиометрический состав;

3) соосаждение сказывается в гораздо меньшей степени;

4) численное значение гравиметрического фактора невелико. Содержание определяемого элемента в получающемся осадке оказывается более низким, так как органические осадители обладают обычно большой молярной массой.

Удачное сочетание этих свойств обеспечило органическим реагентам широкое применение в гравиметрическом анализе.

Общее число органических реагентов, применяемых для осаждения неорганических ионов, насчитывает несколько тысяч, и это количество непрерывно увеличивается вследствие непрекращающихся поисков чувствительных и специфичных осадителей на каждый ион.

В табл. 11.2 приведены осаждаемые и весовые формы, применяемые при определении ряда неорганических соединений.

Т а б л и ц а 11.2

Условия гравиметрического определения неорганических ионов

Определяемый элемент, ион	Осадитель	Осаждаемая форма	Весовая форма
Al^{3+}, Fe^{3+}	$NH_3 \cdot H_2O$	$Me(OH)_3$	Me_2O_3
Al^{3+}	8-Оксихинолин (НОХ)	$Al(OX)_3$	$Al(OX)_3 / Al_2O_3$
Ba^{2+}, Pb^{2+}	H_2SO_4	$MeSO_4$	$MeSO_4$
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4	$CaC_2O_4 / CaCO_3$
Mg^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$
Ag^+	HCl	$AgCl$	$AgCl$
Ni^{2+}	Диметилглиоксим (H_2Dm)	$Ni(HDm)_2$	$Ni(HDm)_2 / NiO$
Co^{2+}	α -Нитрозо- β -нафтол (НА)	CoA_3	$CoA_3 \cdot 2H_2O / Co_3O_4$
S	$BaCl_2$	$BaSO_4$	$BaSO_4$

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Москва : Химия, 1972. – 504 с. – ISBN 978-5-903034-30-7.

Аналитическая химия : практикум для студентов нехимических специальностей / Н. В. Лакиза. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 130 с. – ISBN 978-5-7996-1000-5.

Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 1 : учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В. П. Васильев. – Москва : Дрофа, 2007. – 366 с. – ISBN 978-5-358-03521-8.

Васильев В. П. Аналитическая химия : сборник вопросов, упражнений и задач : пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова ; под ред. В. П. Васильева. – Москва : Дрофа, 2003. – 320 с. – ISBN 5-7107-6072-2.

Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – Москва : Мир, 2001. – 267 с. – ISBN 5-03-003358-0.

Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебное пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2011. – 542 с. – ISBN 978-985-475-433-8 (Новое знание); ISBN 978-5-16-004685-3 (ИНФРА-М).

Лакиза Н. В. Аналитическая химия : учебно-методическое пособие / Н. В. Лакиза, С. А. Штин. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 139 с. – ISBN 978-5-7996-2539-9.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва : ООО ИД «Альянс», 2017. – 448 с. – ISBN 978-5-903034-26-0.

Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 1 / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – Москва : Высшая школа, 2004. – 361 с. – ISBN 5-06-004732-6.

Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 2 / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – Москва : Высшая школа, 2004. – 503 с. – ISBN 5-06-004734-2.

Пилипенко А. Т. Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – Москва : Химия, 1990. – 480 с. – ISBN 5-7245-0751-X.

Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 2 / Ю. Я. Харитонов. – Москва : Высшая школа, 2003. – 559 с. – ISBN 5-06-003965-X.

Цитович И. К. Курс аналитической химии / И. К. Цитович. – Москва : Высшая школа, 1994. – 495 с. – ISBN 5-06-002253-6.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ПРЕДМЕТ И ЦЕЛИ	4
1.1. Основные термины и определения	5
1.2. Методы аналитической химии (методы химического анализа)	6
1.3. Основные типы реакций, используемые в аналитической химии	9
1.4. Основные характеристики методов аналитической химии	10
1.5. Схема химического анализа	14
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	16
2.1. Химическое равновесие в идеальных системах	16
2.2. Химическое равновесие в реальных системах	21
3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ	27
3.1. Протолитическая теория (теория Бренстеда – Лоури)	27
3.2. Протолитическое равновесие в чистой воде	31
3.3. Шкала кислотности	33
3.4. Равновесие сопряженной кислотно-основной пары в воде	35
3.5. Расчет рН важнейших протолитов	40
3.6. Расчет равновесного состава раствора	67
4. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	71
4.1. Основные понятия	71
4.2. Типы комплексных соединений	72
4.3. Описание равновесия реакций комплексообразования	74
4.4. Расчет равновесного состава раствора комплексного соединения ...	75
5. РАВНОВЕСИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ	80
5.1. Основные понятия	80
5.2. Влияние химических взаимодействий на потенциал	84
5.3. Константа равновесия и направление окислительно-восстановительных реакций	88
6. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «ОСАДОК – РАСТВОР» ...	91
6.1. Произведение растворимости и растворимость	91
6.2. Сравнение растворимостей труднорастворимых соединений	94

6.3. Факторы, влияющие на растворимость осадков	95
6.4. Условия образования и растворения осадков	105
7. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	109
7.1. Основные понятия	109
7.2. Способы выражения концентрации раствора	110
7.3. Приготовление и стандартизация растворов	113
7.4. Классификация методов титриметрического анализа	114
7.5. Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе	115
7.6. Способы обнаружения точки эквивалентности	116
7.7. Классификация титриметрических определений	116
7.8. Вычисление результатов титриметрических определений	119
8. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ	121
8.1. Общая характеристика	121
8.2. Кривые кислотно-основного титрования	122
8.3. Способы обнаружения точки эквивалентности	137
8.4. Ионно-хромофорная теория кислотно-основных индикаторов	138
8.5. Выбор индикатора в кислотно-основном титровании	141
8.6. Индикаторные погрешности	144
9. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	148
9.1. Общая характеристика	148
9.2. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее свойства	149
9.3. Особенности комплексообразования ЭДТА с ионами металлов ...	150
9.4. Индикаторы в комплексонометрии	152
9.5. Способы комплексонометрического титрования	154
10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	156
10.1. Общая характеристика	156
10.2. Методы окислительно-восстановительного титрования	157
10.3. Методы предварительного окисления и восстановления	166
11. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	169
11.1. Общая характеристика метода	169
11.2. Основные этапы гравиметрического метода анализа	171
11.3. Примеры важнейших гравиметрических определений	179
Список рекомендуемой литературы	181

Учебное издание

Лакиза Наталья Владимировна

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*

Редактор *В. И. Попова*

Корректор *В. И. Попова*

Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 20.04.2021. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 8,5. Усл. печ. л. 10,7. Тираж 30 экз. Заказ 71.

Издательство Уральского университета.

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28

E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

<http://print.urfu.ru>

